K. Knorr

Gitterschwingungsspektren und Supraleitungsparameter gestörter Metallschichten

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Klaus Knorr
aus Wien

Frankfurt am Main, Februar 197o

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt/Main

Dekan	Professor Dr. Schneider
Erster Berichterstatter:	Professor Dr. Martienssen
Zweiter Berichterstatter:	Professor Dr. Fulde

Tag der mündlichen Prüfung: 29.2.70

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung

Durch Aufdampfen auf eine tiefgekühlte Unterlage können dünne Metallschichten mit hohem Fehlordnungsgrad hergestellt werden.(1) Solche gestörten Filme zeigen häufig große Änderungen der Sprungtemperatur T_c. Ein bekanntes Beispiel ist Sn, dessen kritische Temperatur T_c durch abschreckende Kondensation von 3.6° K auf 4.5° K erhöht wird. Eine zusätzliche Störung durch Cu führt zu einer Sprungtemperatur von 6.8° K.(2,3) Untersuchungen von Buckel, Hilsch, Rühl und anderen bestätigen, daß die Erhöhung der kritischen Temperatur mit den Gitterstörungen verknüpft ist.(1-4) Ein anderes Beispiel ist Bi, das überhaupt erst durch abschreckende Kondensation supraleitend wird ($T_c = 6.1°$ K).(4)

Aus der BCS Theorie (5) und der Theorie stark koppelnder Supraleiter (6-8) weiß man andererseits, daß die Sprungtemperatur durch den Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter und das Phononenspektrum bestimmt wird. Es stellt sich daher die Frage nach dem Zusammenhang von Gitterstörung, Phononenspektrum und Supraleitungsparametern.

In der vorliegenden Arbeit werden Phononenspektrum und Supraleitungsparameter durch Tunnelstrommessungen (11) an supraleitenden Dioden bestimmt. Im einzelnen werden Pb, Sn und Bi in verschieden stark gestörten Zuständen untersucht und folgende Größen ermittelt:

1. Δ_0, der Ordnungsparameter des Supraleiters
   $\Delta_0 \overset{def.}{=} \Delta(\omega = \Delta_0)$

2. $\frac{N_S(\omega)}{N_0}$, das Verhältnis der Elektronenzustandsdichte im Supraleiter und im Normalleiter

3. $Re\,\Delta(\omega)$, $Im\,\Delta(\omega)$ Real- und Imaginärteil des energieabhängigen Ordnungsparameters

4. $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, das Produkt aus Elektron-Phonon-Kopplungskonstante und Phononenzustandsdichte

5. $\langle\omega\rangle$ und $\langle\omega^2\rangle$, die Momente des Phononenspektrums (Definitionen s.S.19)

6. μ^* , der Parameter des Coulomb-Pseudopotentials.

Die Messungen und ihre Auswertungen führen zu folgenden allgemeinen Ergebnissen:

1. Die Phononenspektren der verschiedenen Substanzen zeigen bei starker Störung ähnliche Strukturen.

2. Die Momente der Spektren nehmen mit zunehmender Störung ab. Es treten vor allem zusätzliche Schwingungen bei kleinen Energien auf. Dieses deutet auf die Bildung von Mikrobereichen hin.

3. Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie nimmt bei Störung ab.

4. Die im Rahmen der McMillan-Näherung (9) berechneten kritischen Temperaturen entsprechen den experimentell erhaltenen Werten.

II. Theorie

Im folgenden wird der Zusammenhang der in der Einleitung aufgeführten theoretischen Größen mit dem Tunnelstrom I und seinen Ableitungen nach der Spannung dI/dV und d^2I/dV^2 dargestellt.

Im Falle starker Elektron-Phonon-Kopplung tritt an die Stelle des konstanten Ordnungsparameters Δ_0 ein komplexer, energieabhängiger Parameter $\Delta(\omega)$.(6-8)

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \int_{\Delta_0}^{\omega_c} d\omega' \, \mathrm{Re} \left\{ \frac{\Delta(\omega')}{(\omega'^2 - \Delta^2(\omega'))^{1/2}} \right\} \times \left\{ \int_0^{\omega_c} d\omega_q \, \alpha^2(\omega_q) F(\omega_q) \left[D_q(\omega' + \omega) + D_q(\omega' - \omega) \right] - \mu \right.$$

(I)

$$\left[1 - Z(\omega)\right] \omega = \int^{\infty} d\omega \, \mathrm{Re} \left\{ \frac{\omega'}{(\omega'^2 - \Delta^2(\omega'))^{1/2}} \right\} \times \left\{ \int_0^{\omega_c} d\omega_q \, \alpha^2(\omega_q) F(\omega_q) \left[D_q(\omega' + \omega) - D_q(\omega' - \omega) \right] \right\}$$

$$D_q(\omega' \pm \omega) = (\omega' + \omega_q \pm \omega - i\delta)^{-1} \qquad \Delta(\omega = \Delta_0) = \Delta_0 \quad T = 0$$

ω_c obere Grenzfrequenz des Phononenspektrums

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) \overset{\mathrm{def}}{=} \int_{S_F} \frac{d^2 p}{v_F} \int_{S_F} \frac{d^2 p'}{(2\pi)^3 v_F'} \sum_\lambda |\bar{g}_{pp'\lambda}|^2 \, \delta(\omega - \omega_{pp'\lambda}) \Big/ \int_{S_F} \frac{d^2 p}{v_F}$$

$\bar{g}_{pp'\lambda}$ Elektron-Phonon-Matrixelement

v_F, S_F Fermigeschwindigkeit und Fermifläche

$\omega_{pp'\lambda}$ Phononenenergie eines Zustandes mit dem reduzierten Impuls $p-p'$ und der Polarisation λ

$$F(\omega) \overset{\mathrm{def}}{=} \sum_\lambda \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \, \delta(\omega - \omega_{q\lambda})$$

Die Kopplungskonstante $\alpha^2(\omega)$ kann aus (Ia) und (Ib) bestimmt wer-

$$\mu^* \overset{\mathrm{def}}{=} \frac{N(0) \cdot V_c}{1 + N(0) V_c \ln(E_B / \omega_c)} \qquad \text{(nach (7))}$$

N(0) Elektronenzustandsdichte an der Fermikante

E_B Elektronen-Bandweite

V_c Matrixelement der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung gemittelt über die Fermifläche

Für die Elektronenzustandsichte im Supraleiter gilt nach Schrieffer (8)

(III) $$N_s(\omega) = N(0)\, \mathrm{Re} \left\{ \frac{\omega}{(\omega^2 - \Delta^2(\omega))^{1/2}} \right\}$$

Zur Lösung der Gleichungen (1) und (2) wird ein Rechenprogramm von Rowell und McMillan (10) benutzt. Aus dem Lückenparameter Δ_0 und dem reduzierten Verhältnis $\varepsilon(\omega)$

(IV) $$\varepsilon(\omega) = \frac{N_s(\omega)}{N_{BCS}(\omega)} - 1 \qquad N_{BCS}(\omega) = \begin{cases} N(0) \frac{\omega}{(\omega^2 - \Delta_0^2)^{1/2}} & \omega \geq \Delta \\ 0 & \omega < \Delta \end{cases}$$

werden die komplexen Funktionen $\Delta(\omega)$ und $Z(\omega)$, das Coulomb-Pseudopotential μ^* und das Produkt $\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ berechnet. Im einzelnen besteht das Programm aus zwei Iterationsprozessen, einem inneren und einem äußeren. Der innere bestimmt aus einem vorgegebenen, willkürlichen Phononenspektrum $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ den Ordnungsparamter $\Delta(\omega)$ und damit die Größe $\varepsilon(\omega)$. Der äußere variiert nun das Phononenspektrum $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ so lange, bis $\varepsilon(\omega)$ mit dem aus dem Experiment bestimmten $\varepsilon_{exp}(\omega)$ übereinstimmt.

Der Tunnelstrom I ist gegeben durch (11):

(V) $$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} N_1(\omega)\, N_2(\omega + eV) \left\{ f(\omega) - f(\omega + eV) \right\} d\omega$$

V Spannung an der Isolierschicht

$|M|^2$ Tunnelmatrixelement

N (ω) Zustandsdichten der beiden Metalle

Im supraleitenden Zustand ist $N_s(\omega)$ durch Gleichung (2) bestimmt.

$$f(\omega) = \left\{ \exp\left(\frac{\omega}{kT}\right) + 1 \right\}^{-1} \qquad |M|^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta_{k_\parallel, k'_\parallel}}{\rho_{\perp_1} \rho_{\perp_2}} \exp\left\{ -2 \int_{x_1}^{x_2} k_\perp(x)\, dx \right\}$$

(nach Harrison (12))

$\rho_\perp$ Elektronenzustandsdichte für eine Bewegung senkrecht zur Barriere

x_1, x_2 Grenzen der Barriere

Im Rahmen der Theorie von Schrieffer (8) wird $|M|^2$ für ungestörte Metalle als konstant angenommen. Wie die weiter unten diskutierten Nullpunktsanomalien zeigen, dürfte dieses nicht allgemein zutreffen.

Eine Auswertung des Tunnelstromintegrals (V) für T = 0 führt dann, wenn eine Elektrode supraleitend ist, zu der Beziehung

$$\left.\frac{(dI/dV)_{S-N}}{(dI/dV)_{N-N}}\right|_{V} = \left.\frac{(dV/dI)_{N-N}}{(dV/dI)_{S-N}}\right|_{V} = \frac{N_S(V)}{N_o}$$

Voraussetzungen sind:

a) die Elektronenzustandsdichte des Normalleiters No ist energieunabhängig;

b) das Tunnelmatrixelement ändert sich beim Übergang der Elektrode vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand nicht.

Zur Bestimmung von $N_S(\omega)$ muß also auch $(dV/dI)_{N-N}$ gemessen werden. Für die relativen Abweichungen der Elektronenzustandsdichte von einer BCS-Zustandsdichte ergibt sich

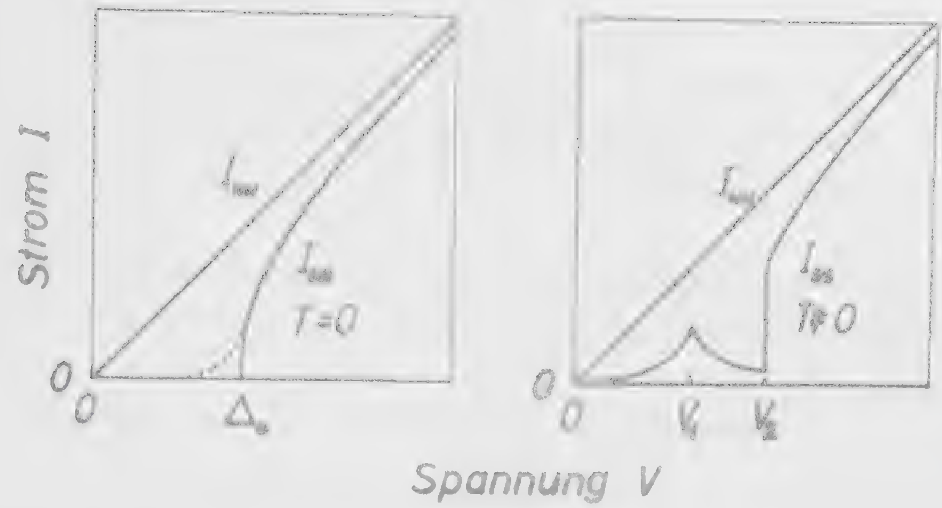
$$\varepsilon(V) = \left.\frac{\left[\frac{(dV/dI)_{N-N}}{(dV/dI)_{N-S}}\right]_{exp}}{\left[\frac{(dV/dI)_{N-N}}{(dV/dI)_{N-S}}\right]_{BCS}}\right|_{V} - 1$$

Wird auch die Al-Elektrode supraleitend, muß dieses zusätzlich berücksichtigt werden. Es gilt jetzt

$$\varepsilon\left(V - \frac{\Delta_{oAl}}{e}\right) = \left.\frac{\left[\frac{(dV/dI)_{N-N}}{(dV/dI)_{S-S}}\right]_{exp}}{\left[\frac{(dV/dI)_{N-N}}{(dV/dI)_{S-S}}\right]_{BCS}}\right|_{V} - 1$$

Auf diese Weise werden alle Abweichungen dem zweiten Supraleiter zugeordnet.

Bei Temperaturen oberhalb 0° K findet man einen Bereich negativen differentiellen Widerstands zwischen den Spannungen V_1 und V_2. $eV_1 = |\Delta_{o2} - \Delta_{oAl}|$ $eV_2 = \Delta_{o2} + \Delta_{oAl}$



Durch Messung des differentiellen Tunnelwiderstands kann somit der Ordnungsparameter Δ_o sowie das reduzierte Verhältnis $\varepsilon(\omega)$ bestimmt werden. Der Verlauf des Phononenspektrums spiegelt sich in der 1. und 2. Ableitung wider. Insbesondere ist eine Singularität bei der Energie ω_o mit Singularitäten in der 1. und 2. Ableitung bei Spannungen V_o ($eV_o = \omega_o + \Delta_{o1} + \Delta_{o2}$) verknüpft.(12) Man kann daher aus den Ableitungen schon wesentliche Merkmale des Phononenspektrums ablesen.

Im Fall, daß beide Elektroden normalleitend sind, erhält man bei Beschränkung auf elastisch, kohärentes Tunneln und im Rahmen einer WKB-Näherung zunächst einen spannungsunabhängigen differentiellen Tunnelwiderstand.(13)

Eine bessere Approximation liefert (14,15)

$$dV/dI = \frac{1}{\alpha + \beta (V-V_0)^2} \qquad \begin{matrix} V \ll \phi \\ T = 0 \end{matrix}$$

ϕ effektive Barrierenhöhe

Abweichungen von diesem Verhalten in der Umgebung des Spannungsnullpunktes werden als Nullpunktsanomalien bezeichnet. Sie sind vor allem durch Messungen von Wyatt (16) an Al - I - Ta Dioden bekannt geworden. Es können Widerstandsmaxima und -minima auftreten.(17) Diese Anomalien

stellen im allgemeinen kein Problem bei der Auswertung der Tunnelmessungen dar, weil sie bei kristallinen Metallen kaum mehr als 1 % des Tunnelwiderstands ausmachen. Anders ist es bei Bi, wo die Anomalie 10 % beträgt, Es ergibt sich die Frage, wie in solchen Fällen die Anomalien bei der Bestimmung der Zustandsdichte nach Gleichung (III) zu berücksichtigen sind.

Zur Klärung der Anomalien wurden zahlreiche theoretische Modelle entwickelt. Duke et al.(18) z.B. betrachtet eine Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen der Barriere und erhält nach starken Vereinfachungen Zusatzleitfähigkeit

$$(dI/dV)_{\text{Zusatz}} \sim \int_0^V \frac{F(\omega)}{\omega}\, d\omega$$

$F(\omega)$ Phononenspektrum der Barriere

Vorausgesetzt wird unter anderem: $T = 0$, Austausch eines Phonons; die Elektron-Phonon-Kopplung erfolgt über Verunreinigungen, $(eV - \hbar\omega_{Ph}) \ll \Phi$

Einwände aber werden vor allem gegen den Kopplungsfaktor erhoben. Aus Messungen von Rowell ergibt sich kein singuläres Verhalten der Zusatzleitfähigkeit bei kleinen Frequenzen(10).

Appelbaum (19) untersuchte den Fall der Streuung an paramagnetischen Verunreinigungen in der Oxydschicht und erhält

$$(dI/dV)_{\text{Zusatz}} \sim \ln\left\{\frac{(eV)^2 + (kT^2)}{E_0}\right\}$$

E_0 charaktersisiert die Spin-Spin-Wechselwirkung.

Appelbaum und Brinkman (20) zeigten weiterhin, daß das Vorzeichen der Zusatzleitfähigkeit sowohl bei einer Wechselwirkung mit paramagnetischen Verunreinigungen als bei einer lokalen Elektron-Phonon-Kopplung von den gewählten Parametern abhängt, insbesondere der Lage der Verunreinigung und der Frage, ob die Phononen der Elektroden in die Barriere eindringen. Unsere eigenen Messungen deuten darauf hin, daß der Charakter der Anomalien durch die Elektroden mitbestimmt wird. Eine brauchbare Theorie müßte daher auf jeden Fall Elektrodeneigenschaften in geeigneter Weise berücksichtigen.

III. Experimentelle Anordnung und Meßverfahren

Der verwendete Kryostat gestattet Messungen von 1° K bis 300° K.(21) Bei den Tunnelmessungen dient ein Al-Film als erste Elektrode. Er wird bei Zimmertemperatur in situ auf eine kristalline Quarzplatte aufgedampft und bei 60° C in getrocknetem Sauerstoff oxydiert. Der Oxydfilm dient als Tunnelbarriere. Nach Abkühlen auf 2° K wird die zweite, zu untersuchende Metallschicht kondensiert. Durch diese abschreckende Kondensation erzielt man einen hohen Fehlordnungsgrad.

Strom I und Spannung V der Tunneldiode werden an vier Kontakten gemessen. Als variable Spannungsquelle dient ein Miller-Integrator mit niedrigem Innenwiderstand.

Neben der Strom-Spannungskurve werden die 1. und 2. Ableitung der Spannung nach dem Strom mit einer Wechselstrombrücke (22) aufgenommen (Fig. 25). Dabei wird eine Spannungsquelle mit hohem Innenwiderstand verwendet. Je nachdem, ob die Ableitungen und die Spannungen kontinuierlich mit einem X-Y-Schreiber oder als Folge von digitalen Werten registriert werden, wird ein motorgetriebenes Potentiometer als Spannungsquelle oder eine elektronische Schaltung, die die Spannung in konstanten Schritten erhöht (Fig. 26) benutzt.

Tunnelstrom und Ableitungen werden zunächst bei 1.1° K gemessen. Bei dieser Temperatur ist auch die Al-Schicht supraleitend. Die I-V-Charakteristik zeigt einen Bereich mit negativem differentiellen Widerstand zwischen den Spannungen V_1 und V_2 (siehe Seite 6). Die Ordnungsparameter $\Delta_{o_{Al}}$ und Δ_{o_2} werden den Meßkurven entnommen.

Die Ableitungen werden mit einem Modulationssignal der Frequenz ν von ν = 630 Hz und einer Amplitude δV von maximal $100 \mu V$ (rms) gemessen. Die endliche Temperatur und die Amplitude des Modulationssignals bewirken eine Verbreiterung der Strukturen der Ableitungen um etwa diesen Wert.

Die Sprungtemperatur T_c wird durch Messung des Widerstandes der Metallschicht bei konstantem Strom mit der Vierkontaktmethode ermittelt. T_c wird definiert durch $R(T_c) = R_o/2$ (R_o=Restwiderstand).

Die Messung der 1. Ableitung in normalleitendem Zustand erfolgt knapp oberhalb der Sprungtemperatur des zu untersuchenden Materials. Eine besonders bei Bi beobachtete, temperaturabhängige Nullpunktsanomalie wird weiter unten diskutiert und gesondert berücksichtigt.

Nach diesen Messungen wird die gestörte Schicht getempert und erneut untersucht. Die Temperung beseitigt die Störungen der Schichten, Zusätze werden ausgeschieden. Auf diese Weise ist es möglich, an ein- und demselben Film das Phononenspektrum und die Supraleitungsparameter im gestörten und im geordneten Zustand zu bestimmen.

IV. Messungen und Meßergebnisse

4.1. Supraleitende Dioden

Die I-V-Kennlinien sind in Fig. 1 wiedergegeben. Nach einem kleinen Maximum bei $eV_1 = \Delta_{02} - \Delta_{0Al}$ fällt der Tunnelstrom zunächst ab, steigt dann bei der Spannung V_2 $(eV_2 = \Delta_{02} + \Delta_{0Al})$ steil an und nähert sich asymptotisch dem ohmschen Verhalten. Die Ecke bei V_2 ist bei der Diode mit kristallinem Sn ausgeprägt, bei gestörtem Sn aber merklich abgerundet. Δ_0, T_c und $2\Delta_0/kT_c$ -Werte von Sn und Sn + 10% Cu sind in Tabelle I aufgeführt. Δ_0, T_c und $2\Delta_0/kT_c$ -Werte steigen mit zunehmender Störung an ($2\Delta_0/kT_c$ von 3.6 auf 4.4) und erreichen nach Temperung bei Zimmertemperatur und den damit verbundenen Ordnungsprozessen nahezu die Werte von kristallinem Sn. Bei einer Zwischenstufe der Temperung von Sn + 10% Cu tritt ein Wert von $2\Delta_0/kT_c$ (=3.2) auf, der kleiner als der BCS-Wert ist.

In Fig. 2 werden die 2.Ableitungen einer Al-I-Sn-Diode direkt nach der Tieftemperaturkondensation und nach Temperung gegenübergestellt (*), in Fig. 3 die einer Al-I-Sn + 10% Cu-Diode direkt nach dem Aufdampfen und nach mehreren Temperschritten. Der Vergleich der 2.Ableitungen von Sn, das bei Zimmertemperatur aufgedampft worden ist, und von abschreckend kondensiertem reinen Sn zeigt, daß die Strukturen zwar verwaschen, aber in ihrer Lage erhalten bleiben. Der Verlauf bei Spannungen kleiner als 5 mV weist schon deutlich auf eine Veränderung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung hin. Weitere Störung durch Cu-Zusatz bewirkt ein Verschwinden der Feinstruktur der 2. Ableitung. Es zeigt sich eine breite Struktur mit deutlich abgesenkten Werten unterhalb 7 meV. Tempern dieser Diode führt zu einem Wiederauftreten der Strukturen des kristallinen Sn. Die Annäherung an kristallines Sn wird nach jedem Temperprozeß besser. Ebenso werden auch die Grenzen des negativen Widerstandsbereichs nach Tempern scharf.

(*) Die 2. Ableitung von getempertem Sn stimmt weitgehend mit der von Rowell und Kopf (23) überein. Diese Autoren untersuchten Sn-I-Sn-Dioden, die bei Zimmertemperatur hergestellt wurden.

IV. Messungen und Meßergebnisse

4.1. Supraleitende Dioden

Zwei I-V-Kennlinien sind in Fig. 1 wiedergegeben. Nach einem kleinen Maximum bei $eV_1 = \Delta_{02} - \Delta_{0Al}$ fällt der Tunnelstrom zunächst ab, steigt dann bei der Spannung V_2 $(eV_2 = \Delta_{02} + \Delta_{0Al})$ steil an und nähert sich asymptotisch dem ohmschen Verhalten. Die Ecke bei V_2 ist bei der Diode mit kristallinem Sn ausgeprägt, bei gestörtem Sn aber merklich abgerundet. Δ_0, T_c und $2\Delta_0/kT_c$ -Werte von Sn und Sn + 10% Cu sind in Tabelle I aufgeführt. Δ_0, T_c und $2\Delta_0/kT_c$ -Werte steigen mit zunehmender Störung an ($2\Delta_0/kT_c$ von 3.6 auf 4.4) und erreichen nach Temperung bei Zimmertemperatur und den damit verbundenen Ordnungsprozessen nahezu die Werte von kristallinem Sn. Bei einer Zwischenstufe der Temperung von Sn + 10% Cu tritt ein Wert von $2\Delta_0/kT_c$ (=3.2) auf, der kleiner als der BCS-Wert ist.

In Fig. 2 werden die 2.Ableitungen einer Al-I-Sn-Diode direkt nach der Tieftemperaturkondensation und nach Temperung gegenübergestellt (*), in Fig. 3 die einer Al-I-Sn + 10% Cu-Diode direkt nach dem Aufdampfen und nach mehreren Temperschritten. Der Vergleich der 2.Ableitungen von Sn, das bei Zimmertemperatur aufgedampft worden ist, und von abschreckend kondensiertem reinen Sn zeigt, daß die Strukturen zwar verwaschen, aber in ihrer Lage erhalten bleiben.
Der Verlauf bei Spannungen kleiner als 5 mV weist schon deutlich auf eine Veränderung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung hin. Weitere Störung durch Cu-Zusatz bewirkt ein Verschwinden der Feinstruktur der 2. Ableitung. Es zeigt sich eine breite Struktur mit deutlich abgesenkten Werten unterhalb 7 meV. Tempern dieser Diode führt zu einem Wiederauftreten der Strukturen des kristallinen Sn.
Die Annäherung an kristallines Sn wird nach jedem Temperprozeß besser. Ebenso werden auch die Grenzen des negativen Widerstandsbereichs nach Tempern scharf.

(*) Die 2. Ableitung von getempertem Sn stimmt weitgehend mit der von Rowell und Kopf (23) überein. Diese Autoren untersuchten Sn-I-Sn-Dioden, die bei Zimmertemperatur hergestellt wurden.

In Fig. 4 ist die normierte 1.Ableitung des stark gestörten Sn + 10% Cu dargestellt.

Der Widerstand dieser Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur und die Struktur solcher Filme wurde von Buckel, Rühl (1-4) und anderen ausführlich untersucht. Nach abschreckender Kondensation liegt ein amorpher Zustand vor, der bei einer Temperatur von 30° K in eine geordnete Phase übergeht.

Auch Pb wurde mit und ohne Zusatz abschreckend kondensiert und vor und nach Temperung untersucht. Wie beim Sn ist auch hier durch Zusatz eine starke Störung zu erwarten. Der Widerstandsverlauf von (Pb + 10 % Cu) und (Pb + 10 % SiO)-Filmen ist in Fig. 5 wiedergegeben.

T_c sowie die aus Tunnelmessungen gewonnenen Ordnungsparameter Δ_0 und die Verhältnisse $2\Delta_0/kT_c$ sind in Tabelle I zusammengestellt. Im Vergleich mit kristallinem Pb steigt Δ_0 beim tieftemperaturkondensierten Pb zunächst leicht an (von 1.35 me V auf 1.39 me V) und fällt bei weiterer Störung durch Cu- oder SiO-Zusatz wieder ab (auf 1.33 me V). T_c wird zwar bei Zusatz abgesenkt (von 7.2 auf 6.5), der entscheidende Parameter $2\Delta_0/kT_c$ wächst jedoch mit zunehmender Störung von 4.3 auf 4.7. Nach Temperung der Pb-Filme, gleich ob mit oder ohne Zusatz, erhält man die üblichen Δ_0-und T_c-Werte des kristallinen Pb. In Fig. 6 sind die 2. Ableitungen von Al-I-Pb, Al-I-(Pb + 10 % SiO) und Al-I-(Pb + 10 % Cu)-Dioden und die 2. Ableitungen der getemperten Al-I-(Pb + 10 % Cu)-Diode gemeinsam aufgetragen. Wir beobachten ein ähnliches Verhalten wie beim Sn. Getemperte Dioden weisen die gleichen Strukturen wie kristalline Al-I-Pb-Dioden auf. Kristallines Pb besitzt zwei Minima der 2. Ableitung bei etwa 6.5 me V und 8 me V. Störung durch Tieftemperaturkondensation führt auch beim Pb zu einer Verbreiterung der Strukturen und einer Absenkung der 2. Ableitung unterhalb von 5 me V. Stark gestörtes (Pb + 10% Cu) und (Pb + 10% SiO) zeigen Ableitungen mit nur sehr geringen Unterschieden; die Ähnlichkeit mit Sn + 10% Cu ist groß. In Fig. 7 ist die normierte 1. Ableitung einer Diode mit tieftemperaturkondensiertem Pb mit 10% Cu wiedergegeben.

Abschreckend kondensiertes Bi ist ein stark koppelnder Supraleiter ($2\Delta_0/kT_c$ = 4.6, siehe Tabelle I). Auch hier besitzt die 2. Ableitung das gleiche typische Verhalten (Fig. 10). Fig. 8 zeigt die 1. Ableitungen im supraleitenden und normalleitenden Zustand; Fig. 9 die normierte 1. Ableitung.

Es ist naheliegend, dem Bi das homologe Element Sb zuzusetzen; Sb ist mit diesem lückenlos mischbar, besitzt aber wegen seiner kleineren Masse höhere Gitterfrequenzen.(24) Sb-Zusatz senkt Δ_0, T_c und $2\Delta_0/kT_c$ -Werte kontinuierlich ab. Bei 60 % Sb erreicht $2\Delta_0/kT_c$ etwa den BCS-Wert. Wie schon reines Bi sind auch Bi-Sb-Gemische nach Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht mehr supraleitend. Die Strukturen der 2. Ableitung werden bei steigendem Sb-Gehalt insgesamt kleiner (Fig. 10). Es treten aber oberhalb der Phononengrenzfrequenz neue Strukturen auf. Dieses Bild weicht von dem ab, was man nach den Ergebnissen an anderen stark gestörten Substanzen erwarten würde, nämlich eine einfache Struktur mit zwei Maxima.

4.2 Normalleitende Dioden

Wie schon aus der Widerstandskennlinie der Diode mit gestörtem Bi zu sehen ist, zeigt auch der differentielle Widerstand der normalleitenden Dioden eine auffällige Spannungsabhängigkeit. Dabei tritt bei kleinen Spannungen, zwischen etwa ± 5 m V, ein Widerstandsmaximum auf. Dieses Maximum ist stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur wird es zunehmend flacher. Der Widerstand oberhalb etwa 5 m V wird bis 20° K von der Temperatur nicht beeinflußt. Ab etwa 25° K tritt eine Verschiebung des Widerstands im ganzen beobachteten Spannungsbereich bis 2.4 m V ein. Die Änderung des Tunnelwiderstands mit der Temperatur ist reversibel, solange nicht die Kristallisationstemperatur der gestörten Schichten überschritten wird. Bei den hier eintretenden Ordnungsprozessen wird auch die Tunnelbarriere beeinflußt, was aus der Änderung des Diodenwiderstands ersichtlich ist. Um Anhaltspunkte für den Verlauf der Nullpunktsanomalie bei Temperaturen $T < T_c$ zu gewinnen, wurde bei einigen Filmen die Supraleitung durch Zusatz von Mn unterdrückt.

Um die Anomalien unter verschiedenen Umständen vergleichen zu können, werden sie formal durch das Verhältnis $\Delta\varrho/\varrho$ charakterisiert:

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \frac{dV/dI|_{0mV} - dV/dI|_{24mV}}{dV/dI|_{24mV}}$$

In Fig. 11 sind die differentiellen Tunnelwiderstände im normalleitenden Zustand von Bi und Bi + 10 % Mn unmittelbar nach abschreckender Kondensation und nach Temperung gegenübergestellt. Bei reinem Bi bleibt der amorphe Zustand nur bis etwa 12° K erhalten, so daß hier nur Kurven bis 12° K angegeben werden. Bei Zusatz von 10 % Mn ist dieser Zustand bis etwa 20° K stabil. Die Anomalien mit kristallisiertem Bi sind mehr als doppelt so groß wie solche mit amorphem Bi. Schichten mit Mn unterscheiden sich in Höhe und Breite der Anomalie nicht von denen ohne Mn.

Im Fall von Sb-Zusatz (Fig. 12) finden wir bei den abgeschreckt kondensierten Schichten Anomalien gleicher Größe wie beim gestörten Bi. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur nimmt $\Delta\varrho/\varrho$ bei kleinem Sb-Gehalt (10 %) stark zu; bei 50 % Sb wird jedoch keine Änderung mehr festgestellt.

Bei den reinen Metallen Pb und Sn ist der Tunnelwiderstand zwischen 0 m V und 24 m V zwar immer noch spannungsabhängig, die Anomalien jedoch wesentlich kleiner als beim Bi (Fig. 13, 14; Tabelle II). Setzt man dagegen abschreckend kondensierten Pb-Filmen 2 % des paramagnetischen Mn zu, zeigt sich eine Anomalie von einer ähnlichen Größe wie beim Bi mit und ohne Mn. Beim Tempern wird das Mn ausgeschieden; die Anomalie ist bei erneuter Abkühlung verschwunden. Ein kompliziertes Bild erhält man bei (Pb + 10 % SiO)-Schichten (Fig. 15). Dem breiteren Widerstandsmaximum ist bei V = 0 ein scharfes Minimum überlagert. Nach Tempern, das auf die von kristallinem Pb bekannten Werte der Supraleitungsparameter Δ_0 und T_c führt, findet man zunächst ein stärkeres Minimum, das nach Erwärmen auf Zimmertemperatur verschwindet. Bei Al-I-(Pb + 10 % Cu) wird ein sehr schwaches Minimum beobachtet.

Als Ergänzung zu den Messungen an Bi und Bi-Sb-Dioden wurde Al-I-Sb untersucht. Sb-Filme, die abgeschreckt kondensiert werden, zeigen hohe Schichtwiderstände ($>10^8\,\Omega$), die eine Messung der Tunnel-

charakteristik unmöglich machen. Tempern senkt den Schichtwiderstand auf die von den anderen Materialien bekannten Werte (10 Ω bis 500 Ω). Es zeigt sich ein Verhalten, wie es auch bei Halbleiterdioden beobachtet wird.(21) Es treten Asymmetrie und Strukturen bei etwa ± 12 m V auf (Fig. 16).

V. Auswertung und Diskussion

5.1 Phononenspektren

Aus den Messungen des Tunnelstroms und dessen Ableitungen werden mit Hilfe des Rowell-McMillan-Programms das Produkt $\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ aus Kopplungskonstante und Phononenzustandsdichte und der Parameter μ^* des Coulomb-Pseudopotentials berechnet.

Betrachten wir zunächst die Phononenspektren.(*)

In Fig. 17 und 18 sind die Phononenspektren von Pb, das bei Zimmertemperatur aufgedampft wurde, von tieftemperaturkondensiertem (**) Pb und von zusätzlich durch Cu gestörtem Pb gegenübergestellt. Das Spektrum des kristallisierten Pb stimmt mit dem von Rowell gefundenen überein. Es ist charakterisiert durch zwei Maxima bei 4.5 und 8 me V, die von Singularitäten der transversalen und longitudinalen Zweige herrühren. Die obere Grenzfrequenz liegt bei 9.5 me V. Unterhalb von 2 me V nimmt die Phononenzustandsdichte stark ab. Störung des Pb durch Tieftemperaturkondensation führt zu einer Verbreiterung der Maxima und zu einer signifikanten Zunahme der Zustandsdichte bei niedrigen Energien. Diese Tendenz wird bei weiterer Störung durch Cu-Zusatz verstärkt. Das Spektrum besteht jetzt auch zwei breiten Verteilungen, die ineinander übergehen. Die Lage der Maxima ist im Vergleich zum kristallinen Fall unverändert. Der Anstieg ist noch steiler geworden. Da die Resultate (Fig. 6) sich bei Cu-und SiO-Zusatz trotz dem verschiedenen Charakters der Stoffe nicht unterscheiden, kann angenommen werden, daß die Wirkung des Zusatzes unspezifisch ist. Nach dem Tempern findet man in beiden Fällen die Strukturen des reinen Pb, was auf eine weitgehende Ausscheidung des Zusatzes hindeutet.

(*) Wenn im folgenden von Phononenspektren oder von Phononenzustandsdichten die Rede ist, wird darunter stets das Produkt $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ verstanden.

(**) Schon Zavaritskij (2[illegible]) untersuchte tieftemperaturkondensiertes Pb ohne Zusatz mit Hilfe des Tunneleffekts. Das von ihm angegebene Phononenspektrum wurde mit Hilfe einer ersten Näherung der Eliashberg-Gleichung berechnet.

Sn zeigt bei Störung ein analoges Verhalten. In Fig. 19 sind die Phononenspektren von kristallinem Sn und stark gestörtem Sn + 10 % Cu wiedergegeben. Auf Neutronenstreuungsmessungen basierende Rechnungen ergeben TA-Eigenschwingungen bei 3.5 me V. Zur Zustandsdichte zwischen 5 me V und 13 me V tragen hauptsächlich La- und LO-Schwingungen bei. Zwischen 13 me V und der oberen Grenzfrequenz dominieren longitudinal-optische Schwingungen,(27,28) Bei Störung verschwindet die Feinstruktur; es bleiben zwei breite Maxima, deren Höhe die des Zwischenbereichs nur schwach übersteigt, Die obere Grenzfrequenz bleibt in ihrer Lage erhalten. Wieder tritt ein steiler Anstieg des Spektrums schon vom Energienullpunkt an auf.

Für reines, abschreckend kondensiertes Sn liegt zur Zeit nur die 2. Ableitung vor. Ein Vergleich mit der des kristallinen Sn zeigt aber, daß auch hier wie beim reinen, tieftemperaturkondensierten Pb die Strukturen des kristallinen Materials erhalten bleiben und daß die Phononenzustandsdichte bei niedrigen Energien deutlich zunimmt.

Da sowohl Cu- als auch Ag-Zusatz zu ähnlichen Ergebnissen führen kann auch im Fall des Sn geschlossen werden, daß die Wirkung des Zusatzes unspezifisch ist. Daß nach Temperung die vom kristallinen Sn bekannten Ableitungen auftreten, spricht auch hier für eine Ausscheidung des Zusatzes. Bei Temperung einer Sn + 10 % Cu-Schicht auf etwa 100° K tritt ein $2\Delta_0/kT_c$ -Wert von 3.2 auf, ein Wert, der kleiner ist als der von der BCS-Theorie geforderte. Vermutlich ist der Großteil des Materials kristallisiert und besitzt damit einen kleinen Ordnungsparameter Δ_0, während eine Minderheit von gestörten Bereichen eine relativ hohe kritische Temperatur T_c vortäuscht.

Als dritter gestörter Supraleiter ist Bi untersucht worden. Kristallines Bi ist nicht supraleitend.(4) Die Phononendispersionskurven des kristallinen Bi besitzen Singularitäten bei 4.8 me (TA), 7.5 meV (LA), 12.5 meV (TO), 13.4 meV (LO) für Schwingungen in trigonaler Richtung und bei 3.3 meV (LA) und 11.2 meV (LO) für Schwingungen in binärer Richtung.(29) Das Spektrum des abschreckend kondensierten Bi setzt sich wie

die Spektren von gestörtem Pb und Sn aus zwei breiten Maxima zusammen und steigt bei kleinen Energien steil an (Fig. 2o).

Die Ähnlichkeit der Spektren legt es nahe, sie unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu betrachten. Welche Aussagen können wir nun an Hand der Spektren machen?

Zunächst stellt man fest, daß die Feinstruktur der Spektren bei starker Störung verschwindet. Man schließt daraus, daß die Punktsymmetrie des Gitters weitgehend verloren gegangen ist. Die ursprünglichen Zweige der Spektren deuten sich noch schwach in Form der beiden Maxima an. Wenn auch die oberen Grenzfrequenzen nicht stark verschoben sind, so kann man doch typische Unterschiede bei den einzelnen Substanzen feststellen. Eine Deutung findet man, wenn man davon ausgeht, daß die höchsten Frequenzen im wesentlichen durch longitudinale Schwingungen nächster Nachbarn gegeneinander bestimmt werden.

Beim Pb ändert sich die Lage des oberen Maximums nicht; die durch die kubisch flächenzentrierte Struktur bewirkte dichte Packung ist offensichtlich gegen Störung sehr unempfindlich. Die komplexe tetragonale Struktur des Sn dagegen ist schon leichter zu beeinflussen, wie die Verschiebung des oberen Maximums zu kleineren Frequenzen zeigt. Bei Bi könnte die deutliche Verminderung der oberen Grenzfrequenz durch den Ausfall der Schwingungen in trigonaler Richtung erklärt werden. Die Verbreiterung der longitudinalen Schwingungsbanden, die bei allen Substanzen auftritt, läßt sich, wie es Dean (3o) für den eindimensionalen longitudinalen Fall gezeigt hat, als statistische Variation der Kraftkonstanten deuten. Im Fall von Cu-Zusatz sind lokalisierte Schwingungen nicht ganz ausgeschlossen.

Im Bereich kleiner Frequenzen stellen wir eine starke Zunahme der Zustandsdichte bei allen drei Substanzen fest. Während wir im kristallinen Zustand einen flachen Anstieg, wie er für ein Debye-Spektrum typisch ist, beobachten - auch im Fall des kristallinen Bi deuten die Dispersionskurven (29) auf das gleiche Verhalten hin - steigt bei starker Störung die Phononenzustandsdichte steil an. Allein durch eine statistische Unordnung des Gitters,

die man durch Begriffe wie "flüssigkeitsähnlich" oder "amorph" zu charakterisieren pflegt, läßt sich dieser Anstieg nicht befriedigend erklären (31). Unterstellt man aber, daß bei Sn und Pb durch die Zusätze gefördert, eine Aufteilung der Substanz in Mikrobereiche eintritt, so findet man zwanglos eine Deutung. Bei kleinen Teilchen treten im Unterschied zum ausgedehnten Kristall eine große Anzahl von niederfrequenten Oberflächenschwingungen auf. Rechnungen von Dickey und Paskin (32) an kubisch flächenzentrierten Mikrokristalliten von 166 Atomen zeigen, daß das longitudinale Maximum im wesentlichen erhalten bleibt, daß aber unterhalb des transversalen Maximums die Phononenzustandsdichte durch die Ausbildung von Oberflächen- und Membranschwingungen stark zunimmt.

In Fig. 20 ist das durch das McMillan-Programm errechnete Phononenspektrum einer gestörten Mischung von 60% Bi und 40% Sb dargestellt. Die Lage der beiden ersten Maxima stimmt mit der des reinen Bi überein, sie wird durch Sb-Zusatz anscheinend nicht geändert (siehe auch Fig. 10). Zusatzstrukturen liegen im Bereich der Debye-Frequenzen von kristallinem Sb (24). Bei der Deutung dieses Spektrums ist besondere Vorsicht geboten. Beim Verdampfen der [illegible] Sb_4 [illegible] mit der Bildung von Sb_4-[illegible] den entsprechenden Konsequenzen für den Schichtaufbau zu rechnen. Der Dampfdruck von Sb_4-Molekülen über eine Sb-Schmelze ist etwa 10^8 mal größer als der des atomaren Sb (33). Da die Lage der [illegible] Maxima Bi-Sb-Gemisches so offensichtlich mit den typischen Schwingungsfrequenzen von reinem Bi und Sb übereinstimmt, muß mit einem inhomogenen Schichtaufbau aus Bi und Sb-Bereichen gerechnet werden. Die Zusatzstrukturen ließen sich aber auch als lokalisierte Schwingungen von Mischstrukturen deuten.

Die Abhängigkeit des Ordnungsparameters $\Delta(\omega)$ des kristallinen Pb und der drei stark gestörten Substanzen Pb + 10% Cu, Sn + [illegible] und Bi von der Energie ist in den Figuren 21 - 24 wiedergegeben. Es zeigt sich ein für stark koppelndes Supraleiter typisches Verhalten: positive Werte des Realteils bis etwa zur oberen Phononengrenzfrequenz, die einer attraktiven Elektron-Phonon-Wechselwirkung zuzuschreiben sind, und negative Werte im anschließenden Energiebereich, die durch das Überwiegen der anstoßenden Coulomb-Wechselwirkung verursacht werden. Der Imaginärteil kann als Maß für die

Lebensdauer der supraleitenden Quasiteilchenzustände angesehen werden. Hohe Werte von Im $\Delta(\omega)$ deuten auf kurze Lebensdauer hin und treten entsprechend bei Energien auf, wo die Quasiteilchen unter Emission von ein oder zwei Phononen relaxieren können.

5.2 Elektron-Phonon-Kopplungskonstante, Momente des Phononenspektrums, Coulombpseudopotential und Sprungtemperatur

Mit Hilfe von Supraleitungsmessungen kann die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $\alpha^2(\omega)$ nicht aus der Größe $\alpha^2(\omega)\cdot F(\omega)$ separiert werden. Man kann jedoch ersatzweise eine mittlere Konstante α_T^2 definieren:

$$\alpha_T^2 = \int_0^\infty \alpha^2(\omega)\cdot F(\omega)\,d\omega$$

Die Werte für die untersuchten Substanzen sind in Tabelle III aufgeführt. α_T^2 kann jedoch noch nicht als gutes Maß für die Stärke der Kopplung angesehen werden, da die $\frac{1}{\omega}$-Wichtung der Phononenzustandsdichte in der Eliashberg-Gleichung nicht berücksichtigt ist. Es ist deshalb besser, eine dimensionslose Kopplungskonstante λ durch

$$\lambda = 2\int_0^\infty \alpha^2(\omega)\,F(\omega)\,\frac{d\omega}{\omega}$$

zu definieren. (9) Die physikalische Bedeutung von λ besteht darin, daß λ direkt die Erhöhung der effektiven Elektronenmasse bei Wechselwirkung mit Phononen angibt $m^* = m(1+\lambda)$

λ tritt an die Stelle des Verhältnisses $2\Delta_0/kT_c$ als Maß für die Kopplung. Es zeigt sich, daß λ bei zunehmender Störung von Pb und Sn-Schichten anwächst, wie es auf Grund der Zunahme der Phononenzustandsdichte bei niederen Frequenzen und der Verstärkung dieser Effekte durch den Faktor $\frac{1}{\omega}$ zu erwarten ist (Tabelle III).

Das Phononenspektrum wird durch seine Momente charakterisiert:

$$\langle\omega\rangle = \frac{\int_0^\infty \alpha^2(\omega)F(\omega)\,\omega\,\frac{d\omega}{\omega}}{\int_0^\infty \alpha^2(\omega)F(\omega)\,\frac{d\omega}{\omega}}$$

$$\langle\omega^2\rangle = \frac{\int_0^\infty \alpha^2(\omega)F(\omega)\,\omega^2\,\frac{d\omega}{\omega}}{\int_0^\infty \alpha^2(\omega)F(\omega)\,\frac{d\omega}{\omega}}$$

Wieder ist die $\hat{\omega}$-Wichtung berücksichtigt. Die Abnahme von $\langle\omega\rangle$ und $\langle\omega^2\rangle$ bei Störung von Pb und Sn erklärt sich durch die gesteigerte Phononenzustandsdichte bei kleinen Energien. Sb-Zusatz zu Bi erhöht die Momente, allerdings nur schwach, da die Zusatzstrukturen bei hohen Energien und daher durch die $\hat{\omega}$-Wichtung in ihrem Einfluß geschwächt werden.

Dickey und Paskin (32) haben berechnet, daß beim Übergang vom unendlichen kubisch flächenzentrierten Gitter zu Mikrokristallen die Größe $\langle\omega^2\rangle$ sich um den Faktor 0.56 verkleinern sollte. Das aus den experimentellen Ergebnissen folgende Verhältnis der Größen $\langle\omega^2\rangle$ im Fall von stark gestörtem Pb + 10% Cu und kristallinem Pb beträgt o.63 .

McMillan gibt die Beziehung

$$\lambda \cdot \langle\omega^2\rangle = N(0)\,\hbar\,\langle \mathcal{J}^2\rangle \cdot M^{-1}$$

an (9).

N(0)	Elektronenzustandsdichte an der Fermikante
M	Ionenmasse
$\langle \mathcal{J}^2\rangle$	Mittelwert über alle Richtungen des Matrixelementes des Elektron-Ion-Deformationspotentials
$\lambda\cdot\langle\omega^2\rangle$	sollte bei derselben Substanz eine Konstante sein.

Tabelle III zeigt, daß im Fall der drei Pb-Schichten das Produkt $\lambda\langle\omega^2\rangle$ im wesentlichen gleich groß ist.

Man könnte an dieser Stelle die Frage erörtern, ob auch aus der relativ guten Konstanz von $\lambda\langle\omega^2\rangle$ bei Pb geschlossen werden kann, daß im stark gestörten Zustand(Cu-Zusatz) noch Mikrokristallite aus reinem Pb vorliegen und daß Cu an den Korngrenzen sitzt. Im Fall einer ausschließlich dispersen Verteilung des Cu sollte sich nämlich das Deformationspotential stärker änder.

Neben dem Phononenspektrum wird durch das Rechenprogramm noch der Parameter des Coulomb-Pseudopotentials μ^* ermittelt (Tabelle III). Übliche Werte kristalliner Substanzen, wie etwa des kristallinen Pb, liegen zwischen o.1o und o.15 . Die gestörten Supraleiter Pb + 10% Cu, Sn + 10% Cu und Bi zeigen deutlich kleinere Werte. Das schwächer

gestörte, tieftemperaturkondensierte reine Pb besitzt einen Wert zwischen dem des kristallinen und dem des durch Cu stark gestörten Pb. Messungen von Chen et al. (34) an gestörtem Ga und Bi ergaben $\mu^*(Ga) = 0.22$, $\mu^*(Bi) = 0.105$. Bei Bi vermuten wir, daß dieser hohe Wert durch eine nicht angemessene B_p-Rücksichtigung der Nullpunktsanomalie der von Chen et al. untersuchten Schichten vorgetäuscht wird (s.S.24).

Ergänzend wird aus den Parametern $\mu^*, \langle\omega\rangle, \langle\omega^2\rangle$ und der oberen Grenzfrequenz ω_c ein theoretischer Wert der kritischen Temperatur T_c ermittelt und mit dem experimentell gefundenem verglichen (Tabelle III).

Grundsätzlich kann die supraleitende Sprungtemperatur T_c mit Hilfe der Eliashberg-Gleichung bei endlichen Temperaturen und der Bedingung $\Delta(\omega) = 0$ aus den beiden Größen μ^* und $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ bestimmt werden. Die Lösung vereinfacht sich, wenn $\alpha^2 \cdot F$ durch die Mittelwerte $\langle\omega\rangle$ und $\langle\omega^2\rangle$ ersetzt wird. Die ersten Rechnungen stammen von McMillan (9), weitere Untersuchungen, zu besseren Ausdrücken zu kommen, von Garland et al. (35) und von Benda (42). Nach Garland et al. gilt:

$$T_c = \sqrt{\langle\omega^2\rangle}\ \exp\left\{\frac{-(1+\lambda)}{\lambda\cdot 0.52\left(1+\frac{(\langle\omega^2\rangle)^{1/2}}{\omega_c}\right)\left(1-\frac{\langle\omega\rangle}{\omega_c}\mu^*\right)-\mu^*}\right\}$$

Tabelle III enthält Werte, die nach dieser Formel berechnet wurden. Die theoretischen T_c-Werte weichen zwar von den experimentellen leicht ab, die Tendenzen der T_c-Verschiebung werden jedoch in allen Fällen richtig wiedergegeben. So ergibt sich für den gestörten $Bi_{0.6}Sb_{0.4}$-Film eine theoretische Sprungtemperatur, die um 1.4° K unter der des Bi liegen sollte. Im Experiment wird eine T_c-Absenkung von 1.2° K gefunden.

Bei der Ableitung der obigen Gleichung ist das Schwingungsspektrum eines kubisch flächenzentrierten Gitters (Nb, Pb) unterstellt worden. Die große Differenz der experimentellen und theoretischen T_c-Werte im Fall des kristallinen Sn ist wohl auf den völlig anderen Charakter des Sn-Phononenspektrums zurückzuführen. Im Fall des Sn + 10% Cu, bei dem die Eigenheiten des Sn-Spektrums weniger ausgeprägt sind ist die Übereinstimmung sehr viel besser. Der T_c-Anstieg bei Störung wird auch hier richtig wiedergegeben.

Besonders gut wird der Gang der kritischen Temperatur bei Störung von Pb beschrieben. Die theoretischen Sprungtemperaturen von kristallinem und tieftemperaturkondensiertem Pb sind wie im Experiment identisch, die des durch Cu zusätzlich gestörten Pb ist um 10% kleiner.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Änderungen von T_c bei starken Gitterstörungen in guter Näherung durch die Änderungen des Phononenspektrums erklärt werden können.

5.3 Nullpunktsanomalien

Wie schon erwähnt, ist es schwierig, im Fall der Nullpunktsanomalien theoretische Modelle mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, weil von der Präparation her der Aufbau der Isolierschichten nicht zuverlässig genug bekannt ist. Da in unserem Fall die Herstellung der Dioden immer die gleiche ist – stets dient ein oxydierter Al-Film als Unterlage –, sollten die Anomalien der verschiedenen Dioden ähnlich sein. Es zeigt sich aber, daß die Anomalien [illegible] Material der zweiten Elektrode abhängen.

Bei Bi-Sb-Dioden ist ein Zusammenhang zwischen der relativen Höhe der Anomalie und dem Halbmetallcharakter der zweiten Elektrode deutlich festzustellen. Je halbleiterähnlicher das Elektrodenmaterial wird, desto größer scheint die Anomalie zu sein. So ist das Widerstandsmaximum in Dioden mit kristallisiertem Bi höher als in solchen mit amorphem Bi; gleiches gilt bei $(Bi_{0.99}Mn_{0.01})$-Elektroden. Bei getemperten Al-I-$Bi_{0.9}Sb_{0.1}$-Dioden finden wir eine besonders hohe Anomalie. Nach Golin (36) besitzen Bi-Sb-Legierungen bei Sb-Konzentration von 6% bis 30% eine thermische Energielücke. Bei einer weiteren Erhöhung des Sb-Gehalts nimmt die Größe der Anomalie bei getemperten Schichten wieder ab, um im Falle des reinen Sb einen asymmetrischen Halbleitercharakter aufzuweisen.

Bei Dioden mit Sn und Pb ist das Verhalten nicht so übersichtlich. Die Zunahme der Anomalie bei gestörtem Pb mit Mn im Vergleich zu solchen ohne Mn legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um einen

Effekt des Mn handelt. Beim Bi hingegen tritt kein merklicher Unterschied zwischen Mn-dotierten und undotierten Dioden auf. Entweder liegt hier kein spezifischer Effekt des Mn vor, oder er wird durch die schon vorhandene große Anomalie überdeckt. Auffallend ist im Falle des Pb, daß, obwohl Mn ein paramagnetisches Moment besitzt, ein Widerstandsmaximum und kein Minimum zu sehen ist, während SiO und Cu-Zusätze einem Minimum führen.
Eine einfache analytische Darstellung der Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Anomalie scheint nach den vorliegenden Resultaten nicht [illegible] zu sein.

[illegible]punktsanomalien und Supraleitungsparameter

Bei der Bestimmung der Elektronenzustandsdichte $N_S(\omega)$ der Supraleiter wurde die 1. Ableitung im normalleitenden Zustand der Dioden $(dV/dI)_{N-N}$ bei Temperaturen von 4.2° K bis 7.5° K bestimmt. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Nullpunktsanomalien werden die zur Auswertung erforderlichen, aber der Messung nicht zugänglichen Werte der 1. Ableitung $(dV/dI)_{N-N}$ bei 1° K deutlich von denen bei höheren Temperaturen abweichen. Besonders stark werden die Abweichungen bei großen Anomalien sein.

Betrachten wir den Fall des gestörten Bi.
Die Kenntnis des Temperaturverhaltens der Anomalien sowie der Vergleich einer reinen Bi-Diode mit einer $Bi_{0.99}Mn_{0.01}$-Diode erlauben es, einen hypothetischen Verlauf der 1. Ableitung des Tunnelstromes im normalleitenden Zustand bei 1° K aus dem Verlauf bei 6° K abzuschätzen. Mit Hilfe dieser Kurve werden die Supraleitungsmessungen des gestörten Bi erneut ausgewertet. Die Änderungen bei Beachtung der Temperaturabhängigkeit sind, wie aus Tabelle III ersehen werden kann, gering.

Problematischer als die Temperaturabhängigkeit der Anomalie dürfte indessen der folgende Punkt sein. Bei der Bestimmung der Zustandsdichte $N_S(\omega)$ aus dem Quotienten der Tunnelwiderstände wird nämlich vorausgesetzt, daß sich das Tunnelmatrixelement $|M|^2$ beim Übergang der Elektroden vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand nicht ändert. Eine solche Änderung kann aber bei Auftreten einer Nullpunktsanomalie nicht mehr

völlig ausgeschlossen werden. Eine entsprechende Unsicherheit bei der Berechnung des Phononenspektrums und der Supraleitungsparameter ist zu erwarten. Bi-Filme weisen im Verhältnis zu anderen Metallfilmen besonders große Anomalien auf. Die von Chen et al. veröffentlichten Ergebnisse (32) beruhen auf Schichten, die den enormen Anstieg des Normaltunnelwiderstandes von 30% zwischen 0 mV und 24 mV aufweisen. Bei den vorliegenden Schichten beträgt dieser Anstieg nur 8%. Die Parameter der jeweiligen Schichten sind in Tabelle IV aufgeführt. Abweichungen ergeben sich besonders für λ und μ^*.
Es stellt sich die Frage, wie weit die unterschiedlichen Resultate von dem jeweiligen Ausmaß der Anomalie abhängen. Eine nähere Betrachtung der Meßkurven von Chen et al. ((34)(a),Fig.2) zeigt, daß hier die Differenz der Steigungen zwischen $(dV/dI)_{N-N}$ und $(dV/dI)_{S-S}$ kleiner ist als in unserem Fall. Probeweise wurde einmal die Steigung des Normalwiderstandes (Kurve a, Fig. 8) leicht erhöht, was z.B. durch Verschieben um den Betrag von Δ_{0Bi} nach rechts und erneute Anpassung bei 24 mV geschehen kann. Dadurch wird eine starke Anomalie simuliert. Schon diese an sich kleine Veränderung bringt eine starke Annäherung an die Werte von Chen et al. (Tabelle IV). Im Falle des Bi haben wir ferner festgestellt, daß eine Zunahme der Anomalie auch auf den Beginn von Kristallisationsprozessen hindeutet, un daß solche Prozesse schon lange vor der allgemeinen Umwandlung vom amorphen in den kristallinen Zustand auftreten können.

Wenn auch die Ergebnisse bei Bi keineswegs als endgültig anzusehen sind, neigen wir doch zu der Ansicht, daß Schichten mit kleinen Anomalien vorzuziehen sind, da diese mehr den Verhältnissen von reinen, ungestörten Metallen wie z.B. Pb und Sn entsprechen.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Supraleitungsparameter und die Phononenspektren gestörter Metallfilme aus Tunnelstrommessungen bestimmt.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

1. Die stark gestörten Substanzen Pb, Sn und Bi besitzen sehr ähnliche Phononenspektren, die durch zwei breite, ineinander übergehende Maxima charakterisiert sind. Bei kleinen Energien liegt im Gegensatz zum kristallinen Zustand ein steiler Anstieg vor, der zu signifikant hohen Zustandsdichten führt.
2. Die Veränderungen der Spektren beim Übergang vom kristallinen in den gestörten Zustand sind bei den einzelnen Substanzen unterschiedlich. Beim Pb bleibt die Lage des oberen Maximums erhalten, während bei Sn und Bi eine leichte Verschiebung auftritt und die einzelnen Eigenschwingungen des Kristalls nicht mehr zu unterscheiden sind. Die dicht gepackte f.c.c. Struktur des Pb wird durch Störung offensichtlich weniger beeinflußt als die komplexen, weniger dicht gepackten Strukturen des Sn und Bi. Bei allen drei Substanzen verbreitern sich die Maxima. Die Momente der Phononenspektren werden bei Pb und Sn durch Störung abgesenkt.
3. Aus den hohen Zustandsdichten bei kleinen Energien schließen wir, daß die gestörten Schichten eher in Mikrobereiche aufgeteilt sind, als in einem homogenen, flüssigkeitsähnlichen Zustand vorliegen. Innerhalb dieser Mikrobereiche dürfte bei Pb die Gitterstruktur des kristallinen Pb weitgehend erhalten geblieben, bei Sn und Bi aber die Punktsymmetrie des ursprünglichen Kristalls verlorengegangen sein. Bei Sn und Bi ist eine Annäherung an das Spektrum des dicht gepackten Pb zu beobachten. Die Verbreiterung der Maxima läßt auf starke Störungen innerhalb der Mikrobereiche schließen.
4. Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante nimmt bei Störung von Sn und Pb zu, der Parameter des Coulomb-Pseudo-Potentials ab und erreicht etwa den Wert des gestörten Bi.

5. Die Änderung der kritischen Temperatur, gleich ob eine T_c-Absenkung durch Störung des Pb und durch steigenden Sb-Gehalt in Bi-Sb-Schichten oder ein T_c-Anstieg durch Störung des Sn vorliegen, können durch die Veränderungen der Phononenspektren auf Grund der Näherung von McMillan erklärt werden.
6. Bei allen untersuchten Dioden treten Nullpunktsanomalien auf, die bei Dioden mit Sn oder Pb kleiner sind als bei Dioden mit Bi und Bi-Sb. Die Größe der Anomalie steigt bei Bi- und Bi-Sb-Dioden mit zunehmendem Halbleitercharakter der Substanzen an.

Ich danke Herrn Prof.Dr.W.Martienssen für die Aufnahme in sein Institut und für die Förderung dieser Arbeit.
Herrn Dr.N.Barth bin ich für Rat, Unterstützung und dauernden Meinungsaustausch verpflichtet.
Herrn Prof.Dr.P.Fulde und Herrn Dr.E.Hoenig möchte ich für viele klärende Diskussionen danken.
Mein besonderer Dank gilt unserem Tieftemperatur-Ingenieur Herrn A.Müller für seine wertvolle Hilfe bei den Vorbereitungen der Messungen.
Herrn Dr.J.M.Rowell danke ich für Anregungen und die Übersendung einer Kopie seines Rechenprogramms.
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Darmstadt-Frankfurter Sonderforschungsbereiches "Festkörperspektroskopie" ausgeführt.

Literatur

(1) W. Buckel, R. Hilsch Z.Phys. 132,420 (1952)

(2) W. Buckel Z.Phys. 138/136 (1954)

(3) W. Rühl Z.Phys. 138,121 (1954)

(4) W. Buckel, R. Hilsch Z.Phys. 138,109 (1954)

(5) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer Phys.Rev.108,1175(19[illegible]

(6) G.M. Eliashberg JETP 11,[illegible] (1960)

(7) P. Morel, P.W. Anderson Phys.Rev. 125,1263 (1962)

(8) J.R. Schrieffer,"Theory of Superconductivity", New York 1964

(9) W.L. McMillan Phys.Rev 167,331 (1968)

(10) W.L. McMillan, J.M. Rowell "Tunneling and Strong-Coupling Superconductivity" in: Superconductivity. Hrsg.: R.D. Parks, New York 1969

(11) I. Giaever, H.R. Hart, K. Megerle Phys.Rev.126,941 (1962)

(12) J.R. Schrieffer, D.J. Scalapino, J.W, Wilkins Phys.Rev.Lett.10,336 (1963)

(13) W.A. Harrison Phys.Rev.[illegible] (1961)

(14) J.G. Simmons, J.Appl.Phys.34/[illegible] (1963)

(15) R. Stratton J.Phys.Chem.Solids 23,1177 (1962)

(16) A.F.G. Wyatt Phys.Rev.Lett.13/160 und 401 (1964)

(17) J.M. Rowell, L.Y.L. Shen Phys.Rev.Lett.17/15 (1966)

(18) A.J. Benett, C.B. Duke, S.D. Silverstein Phys .Rev.176,969(1[illegible]

(19) J. Appelbaum Phys.Rev.Lett 17,91 (1966)

(20) J. Appelbaum, W.F. Brinkman (soll veröffentlicht werden)

(21) K. Knorr Diplomarbeit Frankfurt (1967)

(22) J.G. Adler, J.E. Jackson, Rev.Sci.Instr.37,1049 (1966)

(23) J.M. Rowell, L.Kopf Phys.Rev.137,1907 (1965)

(24) R. Fouret Ann.Physique 8/611 (1963)

(25) O. Thomas, H.J. Queisser Phys.Rev.175,983 (1968)

(26) N.V. Zavaritskii JETP Lett. 6,155 (1967)

(27) J.M. Rowe, B.N. Brockhouse, E.C. Svensson Phys.Rev.Lett.14/554 (1965)

(28) E.G. Brovman, Yv. Kagan Sov.Phys.Solid St. 8,1120 (1966)

(29) J.L. Yarnell, J.L. Warren , R.G. Wenzel, S.H. Koenig I.B.M. Journal 8,234 (1964)

(30) P. Dean Proc.Phys.Soc. [illegible] 727 (1964)

(31) J. Hori "Spectral Properties of Disordered Lattices" Oxford 1968

(32) J.M. Dickey, A. Paskin Phys.Rev.Lett. 21, 1441 (1968)

(33) A.N. Nesmeyanov "Vapor Pressure of the Chemical Elements" Amsterdam 1963

(34) T.T. Chen, J.T. Chen, J.D. Leslie, H.J.T. Smith Phys.Rev.Lett. 25A, 679 (1967) und 22, 526 (1969)

(35) J.W. Garland, K.H. Bennemann, F.M. Mueller Phys.Rev.Lett. [illegible] 1315 (1968)

Die in der vorliegenden Arbeit aufgeführte Gleichung findet sich in Ziman [illegible]

(36) S.Golin Phys.Rev. [illegible] (1968)

(37) E. Strieder Thesis, Göttingen 1967

(38) N.V. Zavaritskii JETP 5,352 (1967)

(39) G.v.Minnigerode, J. [illegible] Z.Physik 213, 397 (1968)

(40) N. Barth Z.Physik [illegible] (1955)

(41) J.S. Shier, D.M. Ginsberg Phys.Rev.147, 384 (1966)

(42) R. Benda (soll veröffentlicht werden)

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden veröffentlicht:
K. Knorr, N. Barth Solid State Comm. 6,791 (1968)

Erklärung der Figuren

Fig. 1 Strom-Spannungskennlinien zweier einer bei 300°K getemperten Al-I-Sn-Diode und einer Al-I-(Sn + 10 % Cu)-Diode mit tieftemperaturkondensierter (Sn + 10 % Cu)-Elektrode.
Jeweils beide Elektroden sind supraleitend (Meßtemperatur 1.1°K)

Fig. 2 Die zweiten Ableitungen d^2I/dV^2 einer Al-I-Sn-Diode nach abschreckender Kondensation der Sn-Elektrode bei 2°K und nach Temperung bei 2°K (Meßtemperatur 1.1°K).

Fig. 3 Die zweiten Ableitungen d^2I/dV^2 einer Al-I-(Sn + 10 % Cu)-Diode direkt nach abschreckender Kondensation der (Sn + 10 % Cu)-Elektrode (a), nach Temperung bei 110°K (b), 250°K (c) und 330°K (d)
(Meßtemperatur 1.1°K)

Fig. 4 Die normierte 1. Ableitung $(dV/dI)_{N-N}/(dV/dI)_{S-S}$ einer Al-I-(Sn + 10 % Cu)-Diode mit tieftemperaturkondensierter (Sn + 10 % Cu)-Elektrode. $(dV/dI)_{S-S}$ wurde bei 1.1°K gemessen; $(dV/dI)_{N-N}$ bei 7°K.

Fig. 5 Der Widerstand einer tieftemperaturkondensierten (Pb + 10 % Cu)- und einer tieftemperaturkondensierten(Pb + 10 % SiO)-Schicht. Die starken, irreversiblen Widerstandsänderungen der Schichten bei etwa 30°K deuten auf einen Übergang der Schichten in den geordneten Zustand hin.

Fig. 6 Die 2. Ableitungen verschiedener Al- I -Pb-Dioden
a) bei 300°K getemperte Al-I-Pb-Diode
b) Al-I-Pb-Diode mit tieftemperaturkondensierter Pb-Diode
c) Al-I-(Pb + 10 % Cu)-Diode mit tieftemperaturkondensierter (Pb + 10 % Cu)-Elektrode
d) Al-I-(Pb + 10 % SiO)-Diode mit tieftemperaturkondensierter (Pb + 10 %SiO)-Elektrode
(Meßtemperatur 1.1°K)

Fig. 7 Die normierte 1. Ableitung einer Al-I-(Pb + 10 % Cu)-Diode mit tieftemperaturkondensierter (Pb + 10 % Cu)-Elektrode. $(dV/dI)_{S-S}$ wurde bei 1.1°K gemessen; $(dV/dI)_{N-N}$ bei 7°K

Fig. 8 Die 1. Ableitungen einer Al-I-Bi-Diode mit tieftemperaturkondensierter Bi-Elektrode. $(dV/dI)_{S-S}$ wurde bei 1.1°K gemessen (b); $(dV/dI)_{N-N}$ bei 6.5°K (a).

Fig. 9 Der Quotient von $(dV/dI)_{N-N}$ und $(dV/dI)_{S-S}$ der Fig. 8.

Fig. 10 Die 2. Ableitungen von Al-I-($Bi_{1-x}Sb_x$)-Dioden mit tieftemperaturkondensierten ($Bi_{1-x}Sb_x$)-Elektroden (Meßtemperatur 1.1°K)

Fig. 11 Die 1. Ableitungen im normalleitenden Zustand $(dV/dI)_{N-N}$ von vier Al-I-Bi-Dioden
a) mit tieftemperaturkondensierter Bi-Elektrode
b) Diode a) nach Temperung bei 300°K
c) mit tieftemperaturkondensierter $Bi_{0.99}Mn_{0.01}$-Elektrode
d) Diode c) nach Temperung bei 300°K
Die Meßtemperaturen sind der Figur zu entnehmen.

Fig. 12 Die 1. Ableitungen $(dV/dI)_{N-N}$ von vier Al-I-($Bi_{1-x}Sb_x$)-Dioden
a) mit tieftemperaturkondensierter ($Bi_{0.9}Sb_{0.1}$)-Elektrode
b) Diode a) nach Temperung bei 300°K
c) mit tieftemperaturkondensierter ($Bi_{0.5}Sb_{0.5}$)-Elektrode
d) Diode c) nach Temperung bei 300°K

Fig. 13 Die 1. Ableitungen $(dV/dI)_{N-N}$ von vier Al-I-Pb-Dioden
a) mit tieftemperaturkondensierter Pb-Diode
b) Diode a) nach Temperung bei 300°K
c) mit tieftemperaturkondensierter $Pb_{0.99}Mn_{0.01}$-Elektrode
d) Diode c) nach Temperung bei 300°K

Fig. 14 Die 1. Ableitungen $(dV/dI)_{N-N}$ von vier Al-I-Sn-Dioden
a) mit tieftemperaturkondensierter Sn-Elektrode
b) Diode a) nach Temperung bei 300°K
c) mit tieftemperaturkondensierter (Sn + 10 % Cu)-Elektrode
d) Diode c) nach Temperung bei 300°K

Fig.15 Die 1. Ableitung $(dV/dI)_{N-N}$ einer Al-I-(Pb + 10 % Cu)-Diode mit tieftemperaturkondensierter (Pb + 10 % Cu)-Elektrode (a), nach Temperung bei 77°K (b) und 300°K (c). (Meßtemperatur jeweils 8°K)

Fig.16 Die 1. Ableitung $(dV/dI)_{N-N}$ einer bei 300°K getemperten Al-I-Sb-Diode.

Fig.17-20 Das normierte Produkt aus Phononenzustandsdichte $F(\omega)$ und Kopplungskonstante $\alpha^2(\omega)$

einer bei 300°K getemperten Pb-Schicht (Fig.17),
einer tieftemperaturkondensierten Pb-Schicht (Fig.18),
einer tieftemperaturkondensierten (Pb + 10 % Cu)-Schicht (Fig.18),
einer kristallinen Sn-Schicht (Fig.19)(nach Rowell(10)),
einer tieftemperaturkondensierten (Sn + 10 % Cu)-Schicht (Fig.19),
einer tieftemperaturkondensierten Bi-Schicht (Fig.20) und
einer tieftemperaturkondensierten (60 % Bi + 40 % Sb)-Schicht (Fig.20).

$\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ wird aus Tunnelstrommessungen mit Hilfe des Rowell-McMillan-Programms berechnet.
Die Pfeile in Fig. 2o geben kritische Punkte des Phononenspektrums des kristallinen Bi an (nach (29)).
Es treten Schwingungen in binaren -2- und trigonalen -3- Richtungen auf.

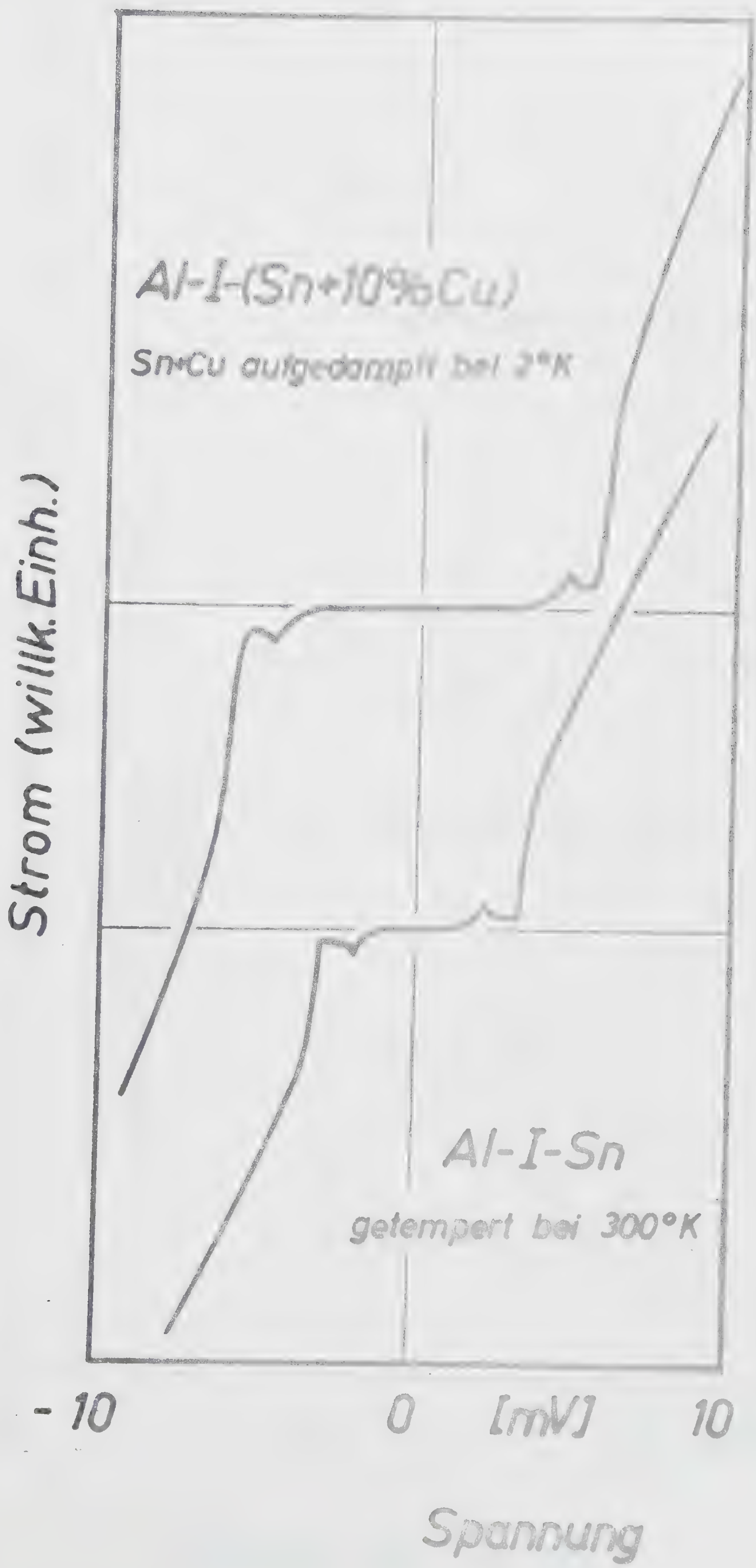
Fig.21,22,23,24 Real-und Imaginärteil des energieabhängigen Ordnungsparameters $\Delta(\omega)$ des Supraleiters
einer bei 300°K getemperten Pb-Schicht (Fig.21),
einer tieftemperaturkondensiaten (Pb+10%Cu)-Schicht(Fig.
einer tieftemperatu[illegible](Sn+10%Cu)-Schicht(Fi[illegible]
einer tieftemperaturkondensierten Bi-Schicht (Fig.2
Re $\Delta(\omega)$ und Im $\Delta(\omega)$ werden aus den Tunnelstrommessungen mit Hilfe des Rowell-Mc.Millan-Programms berech[illegible].

Fig.25 Wechselstrombrücke zur Messung der Größen dV/dI und d^2V/dI^2 an Tunneldioden.

Fig.26 Schaltung zur schrittweisen Erhöhung der Spannung V an der Tunneldiode.

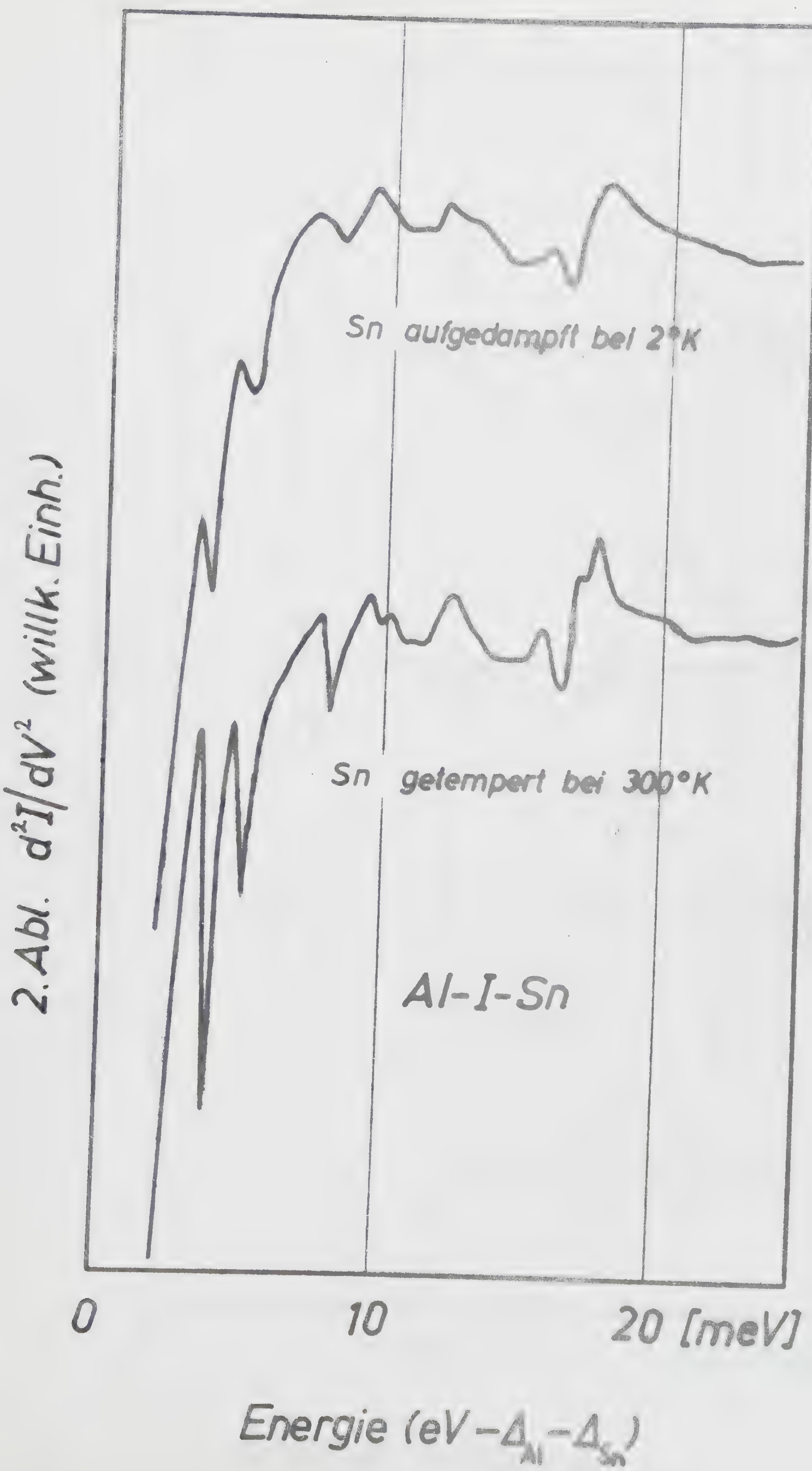
Mit Hilfe der Präzisionswiderstandsdekade R wird eine Spannung $\tilde{V}$ eingestellt; der Operationsverstärker integriert die Differenz von $\tilde{V}$ und der durch ein Elektrometer (Keithley 150B) 100 fach verstärkten Spannung V an der Diode auf und addiert sie zu V. Das Gleichgewicht wird nach etwa 1/10 sec. erreicht.

Fig.1



Al-I-(Sn+10%Cu)
Sn+Cu aufgedampft bei 2°K
Strom (willk. Einh.)
Al-I-Sn
getempert bei 300°K
- 10
0
[mV]
10
Spannung

Fig. 2



2. Abl. d^2I/dV^2 (willk. Einh.)
Sn aufgedampft bei 2°K
Sn getempert bei 300°K
Al-I-Sn
0
10
20 [meV]
Energie ($eV - \Delta_{Al} - \Delta_{Sn}$)

Fig. 3

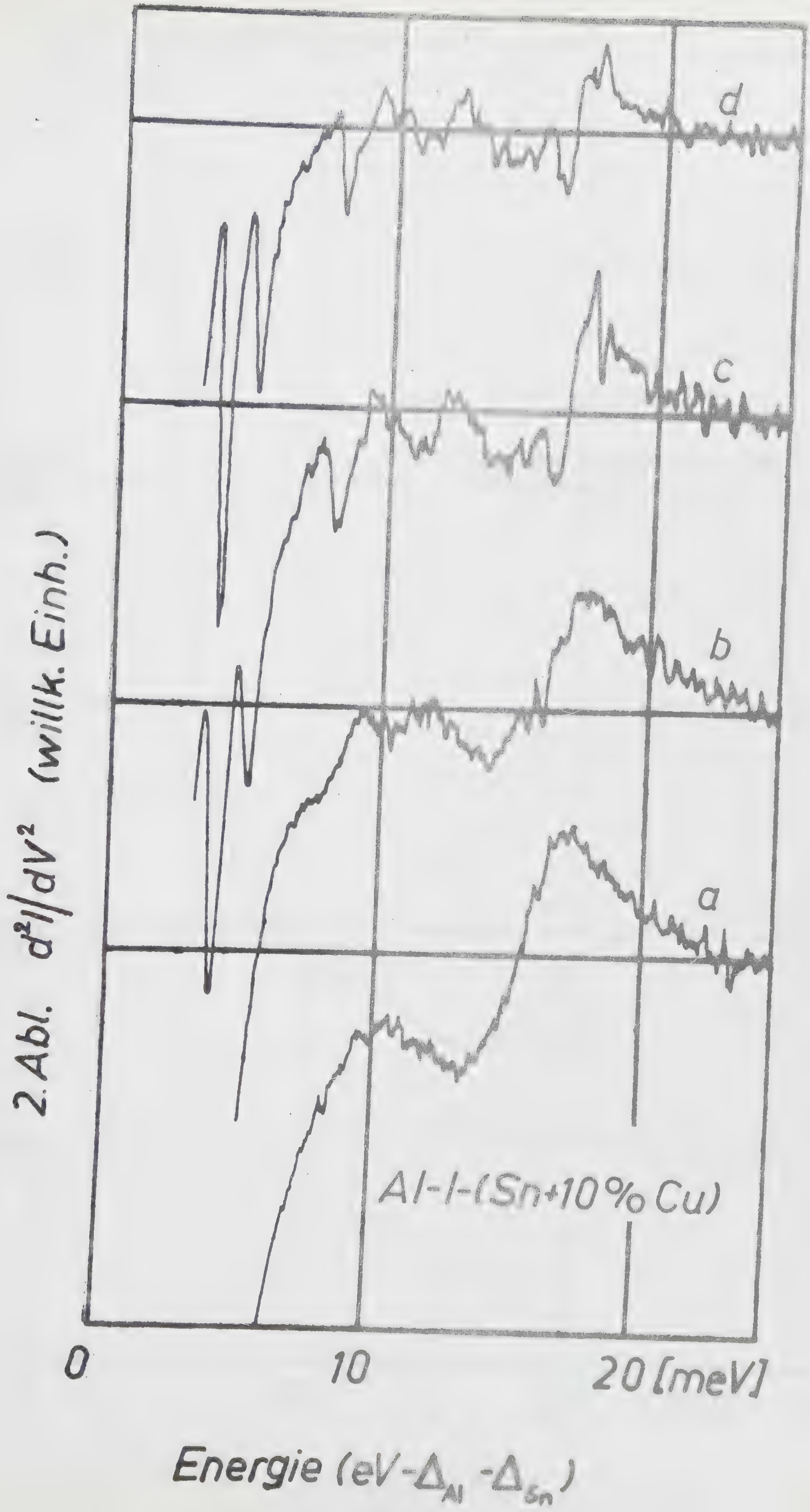
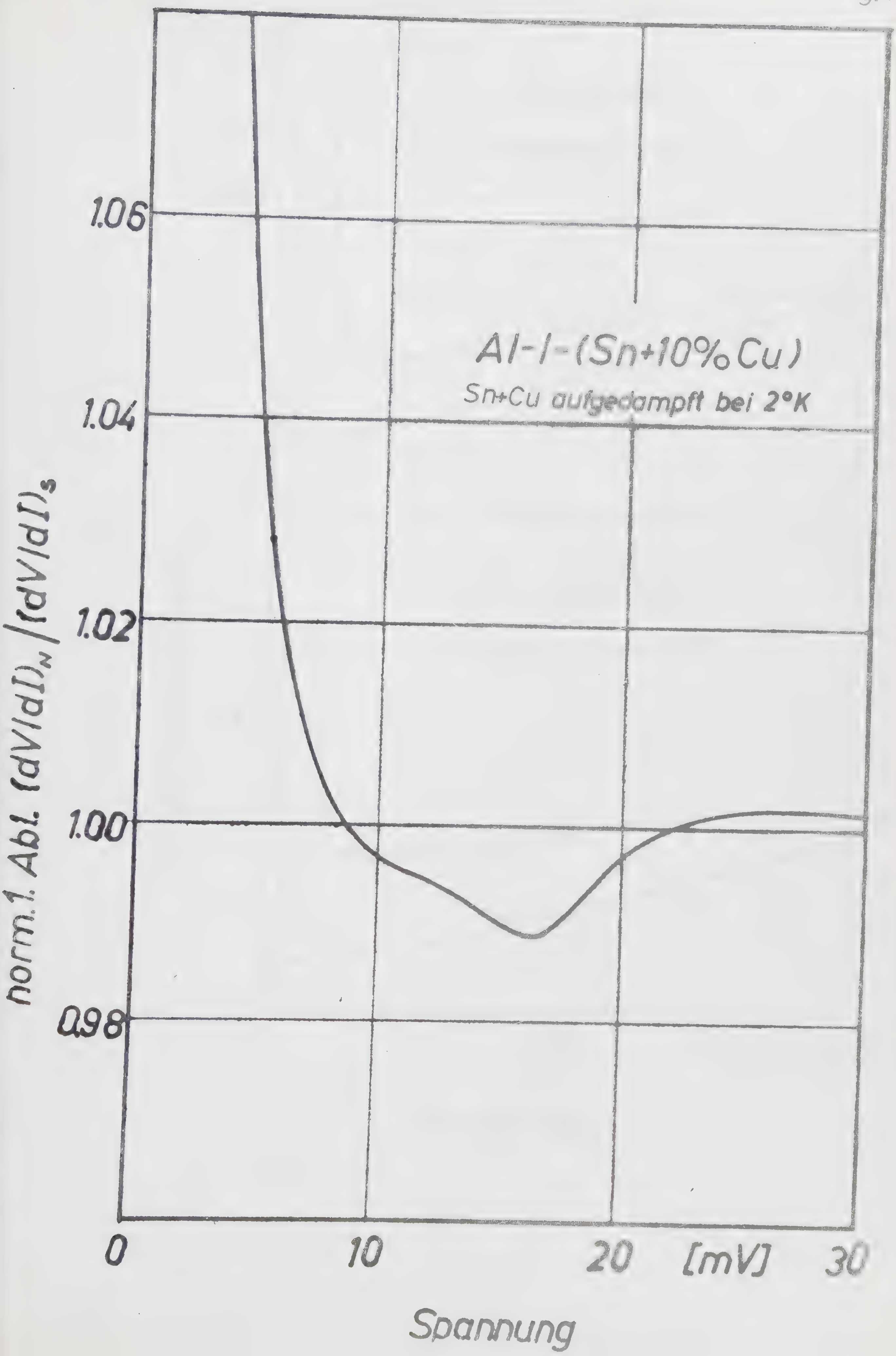

2. Abl. d^2I/dV^2 (willk. Einh.)
a
b
c
d
Al-I-(Sn+10% Cu)
0
10
20 [meV]
Energie ($eV-\Delta_{Al}-\Delta_{Sn}$)

Fig.4



Al-I-(Sn+10% Cu)
Sn+Cu aufgedampft bei 2°K
1.06
1.04
1.02
1.00
0.98
norm.1. Abl. (dV/dI)N / (dV/dI)S
0
10
20
[mV]
30
Spannung

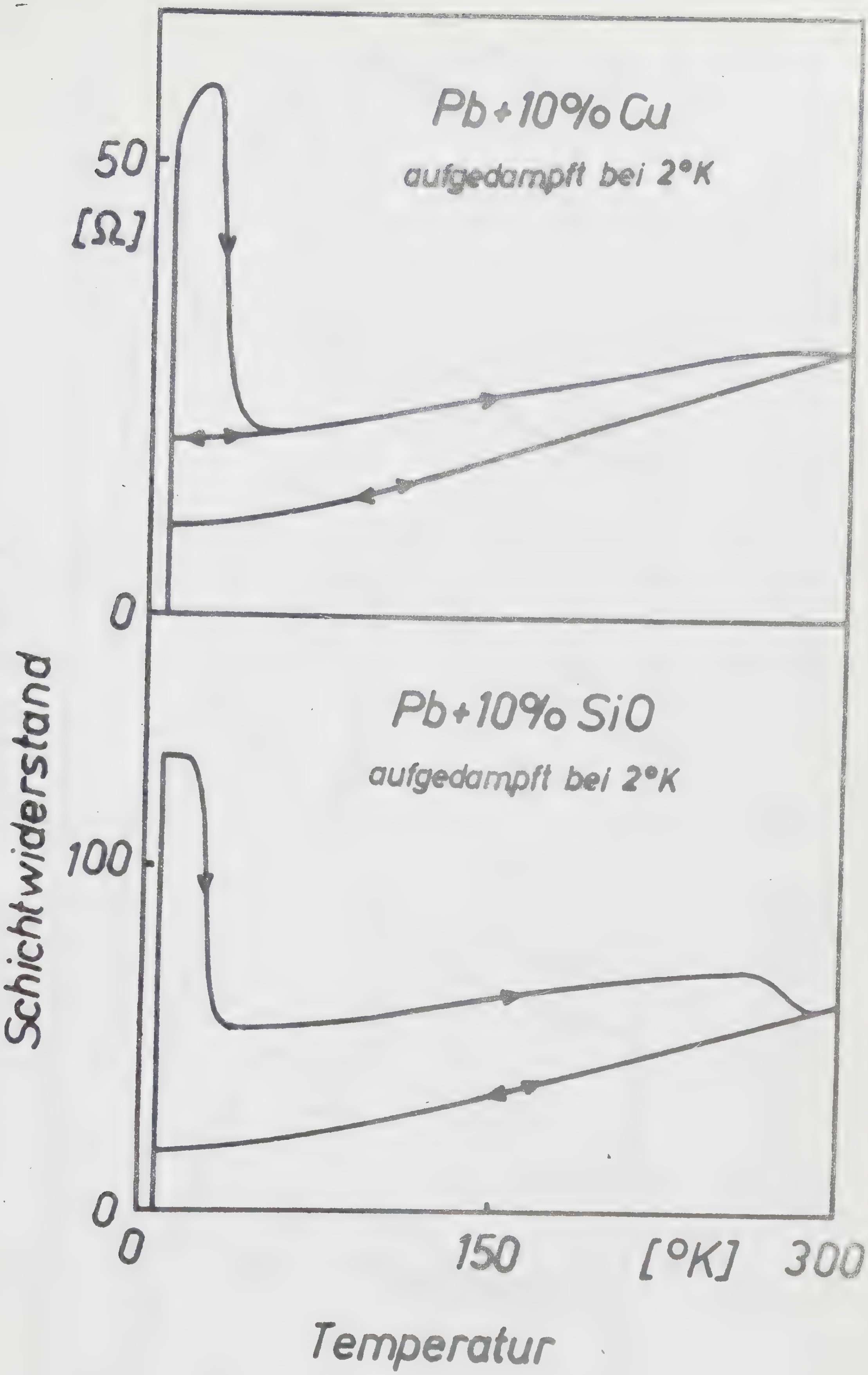

Pb+10% Cu
aufgedampft bei 2°K
50
[Ω]
0
Pb+10% SiO
aufgedampft bei 2°K
100
0
Schichtwiderstand
0
150
[°K]
300
Temperatur

Fig.6

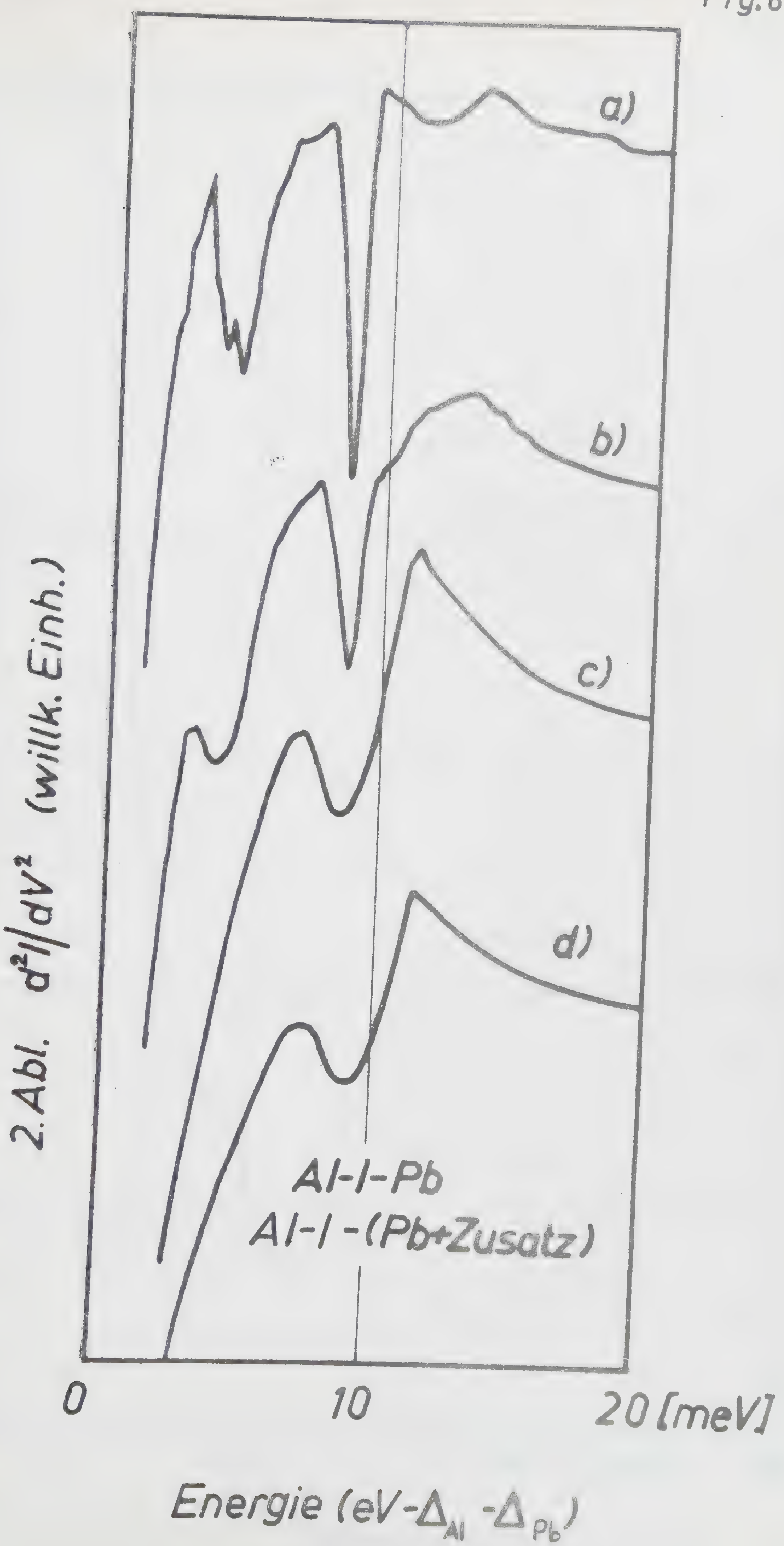
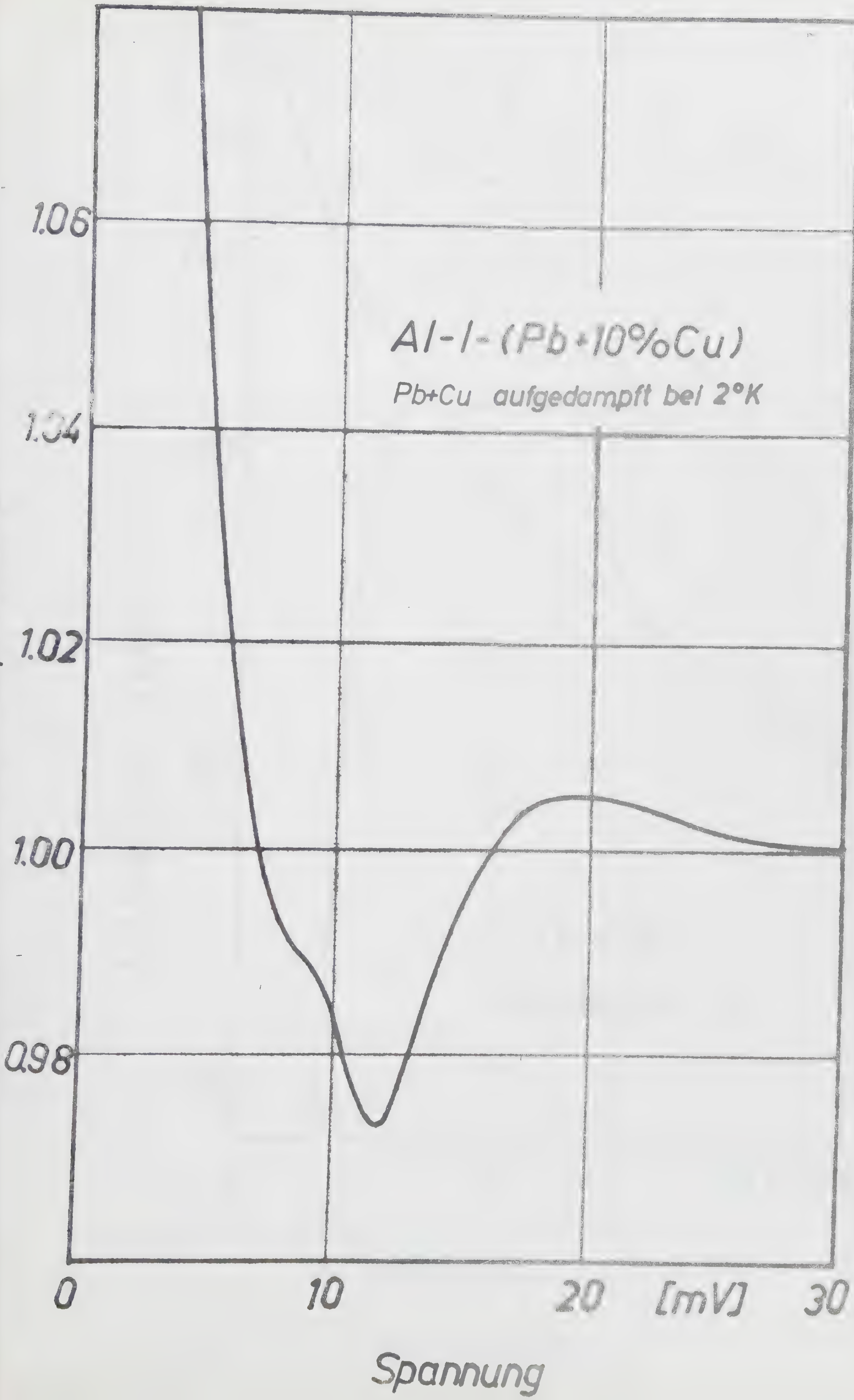
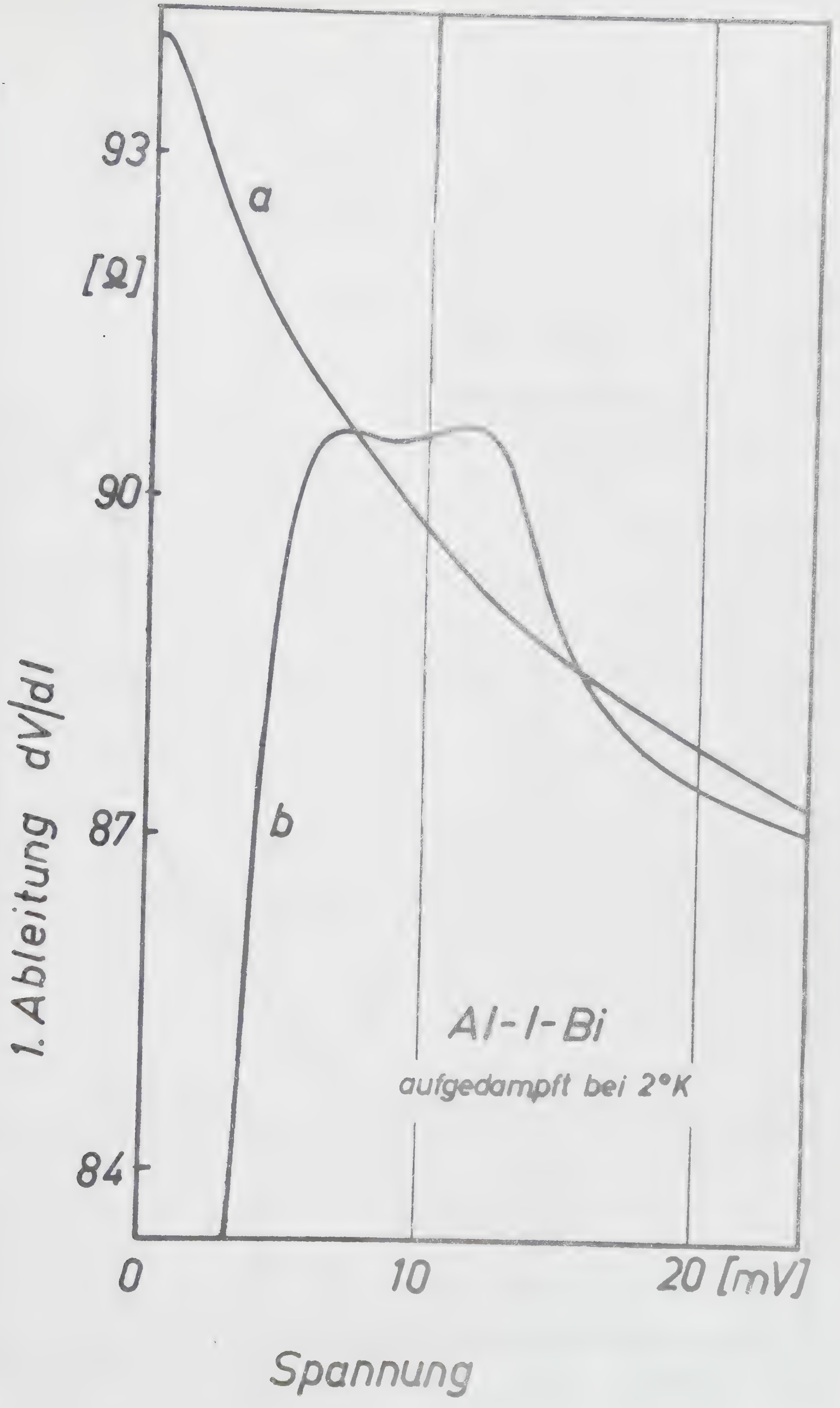

2.Abl. d²I/dV² (willk. Einh.)
a)
b)
c)
d)
Al-I-Pb
Al-I-(Pb+Zusatz)
0
10
20 [meV]
Energie (eV-Δ_Al -Δ_Pb)

Fig.7



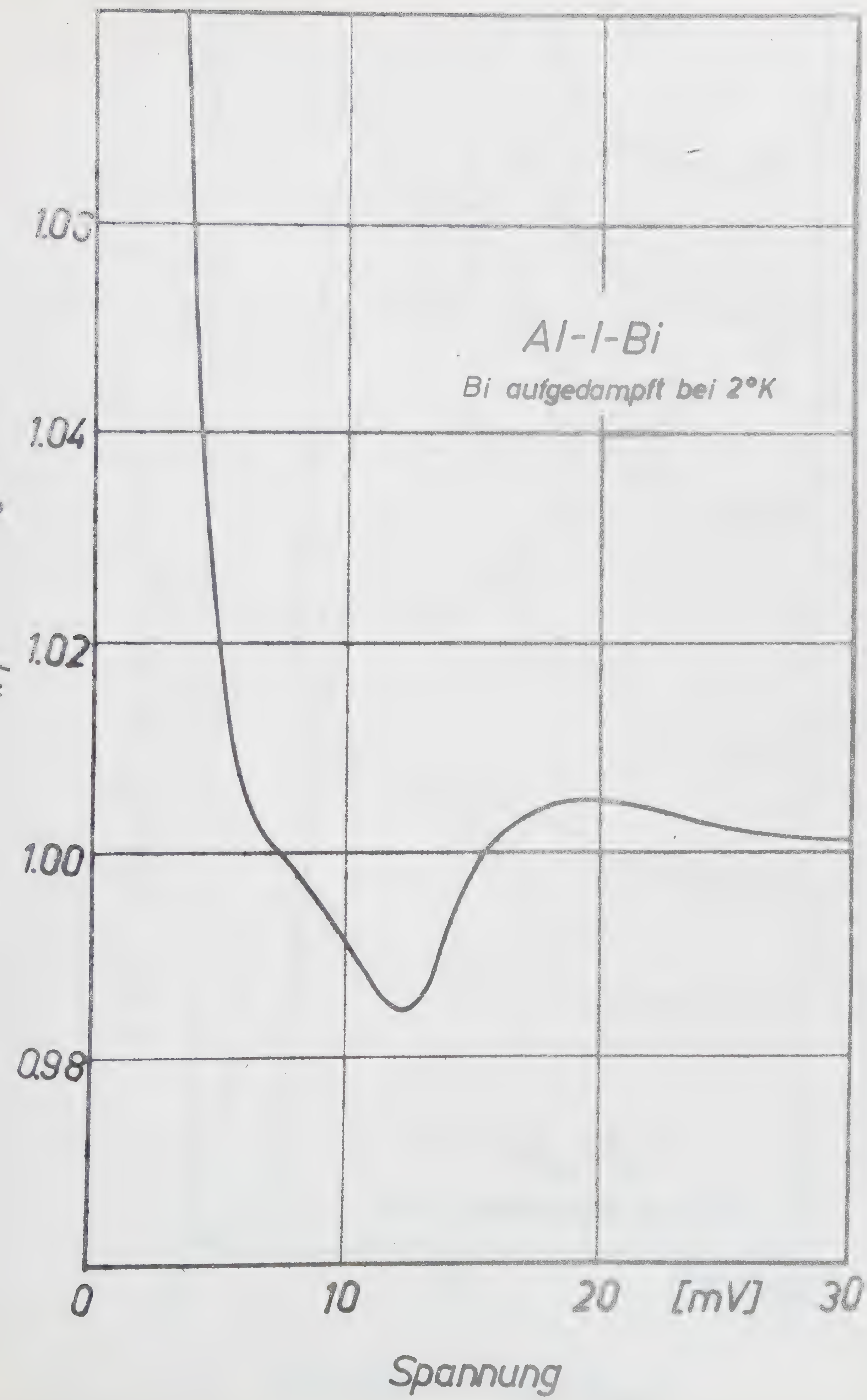
Al-I-(Pb+10%Cu)
Pb+Cu aufgedampft bei 2°K
1.06
1.04
1.02
1.00
0.98
0
10
20
[mV]
30
Spannung

Fig.

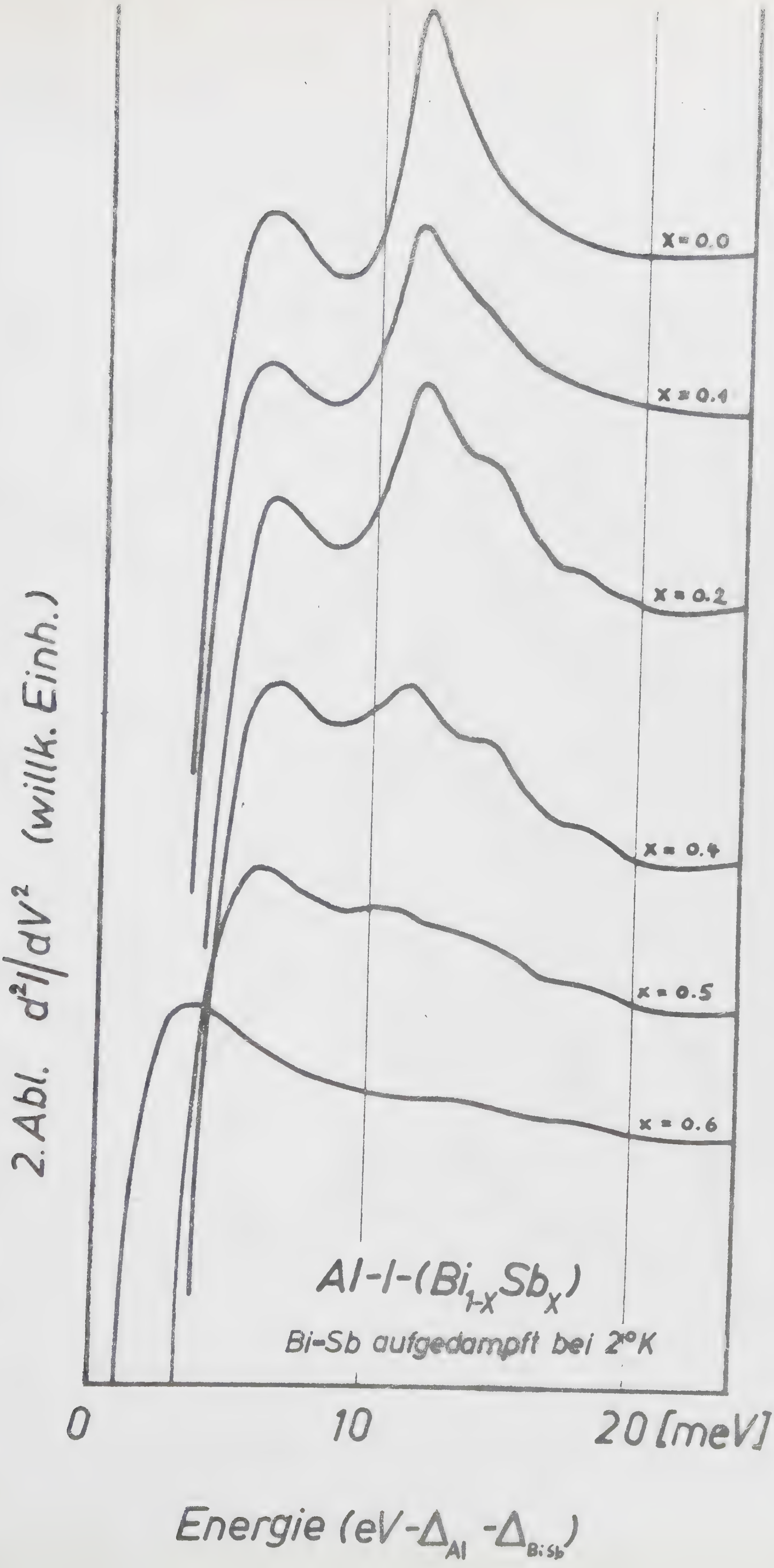


93
[Ω]
90
87
84
1. Ableitung dV/dI
a
b
Al-I-Bi
aufgedampft bei 2°K
0
10
20 [mV]
Spannung

Fig.9

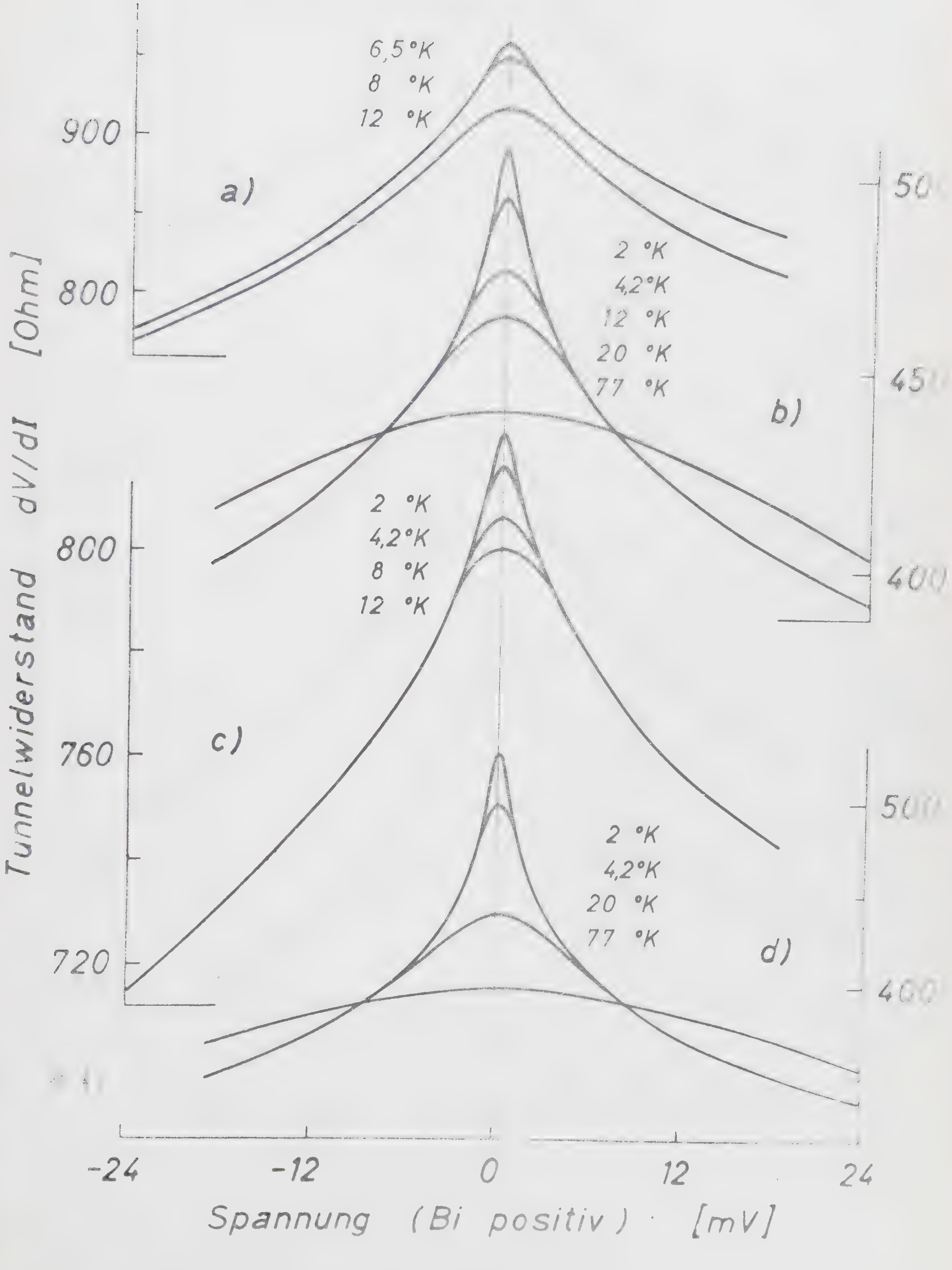


Al-I-Bi
Bi aufgedampft bei 2°K
1.04
1.02
1.00
0.98
0
10
20
[mV]
30
Spannung



2. Abl. d²I/dV² (willk. Einh.)
x = 0.0
x = 0.1
x = 0.2
x = 0.4
x = 0.5
x = 0.6
Al-I-(Bi1-x Sbx)
Bi-Sb aufgedampft bei 2°K
0
10
20 [meV]
Energie (eV-ΔAl -ΔBi:Sb)

Fig.11



6,5 °K
8 °K
12 °K
900
800
a)
[Ohm]
50
2 °K
4,2°K
12 °K
20 °K
77 °K
450
b)
400
Tunnelwiderstand dV/dI
800
2 °K
4,2°K
8 °K
12 °K
c)
760
720
500
2 °K
4,2°K
20 °K
77 °K
d)
400
-24
-12
0
12
24
Spannung (Bi positiv) [mV]

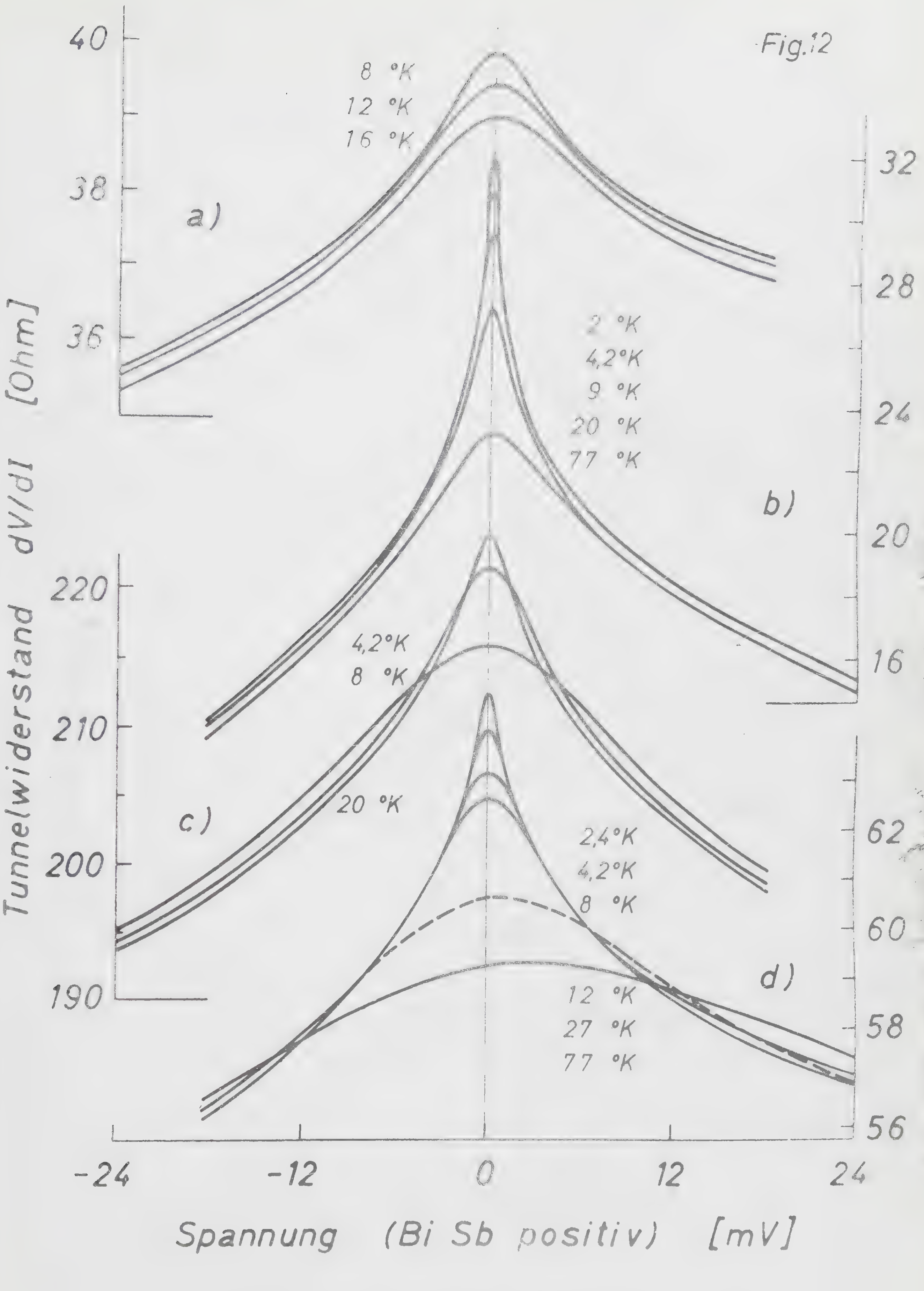


Fig.12
a)
8 °K
12 °K
16 °K
b)
2 °K
4,2°K
9 °K
20 °K
77 °K
c)
4,2°K
8 °K
20 °K
d)
2,4°K
4,2°K
8 °K
12 °K
27 °K
77 °K
40
38
36
220
210
200
190
32
28
24
20
16
62
60
58
56
-24
-12
0
12
24
Tunnelwiderstand dV/dI [Ohm]
Spannung (Bi Sb positiv) [mV]

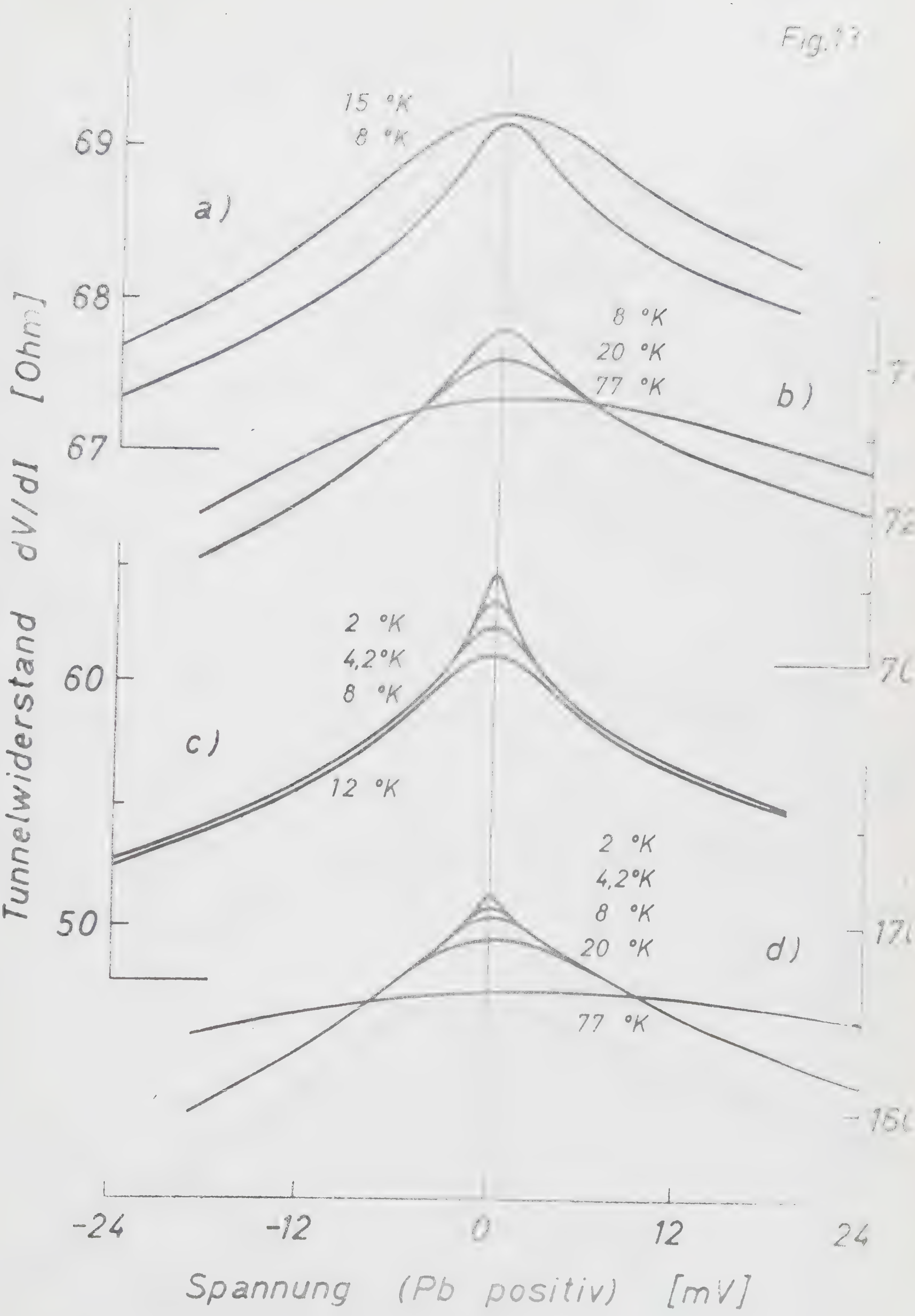


Fig.13
15 °K
8 °K
69
a)
68
8 °K
20 °K
77 °K
b)
67
Tunnelwiderstand dV/dI [Ohm]
2 °K
4,2°K
8 °K
60
c)
12 °K
2 °K
4,2°K
8 °K
20 °K
50
d)
77 °K
-24
-12
0
12
24
Spannung (Pb positiv) [mV]

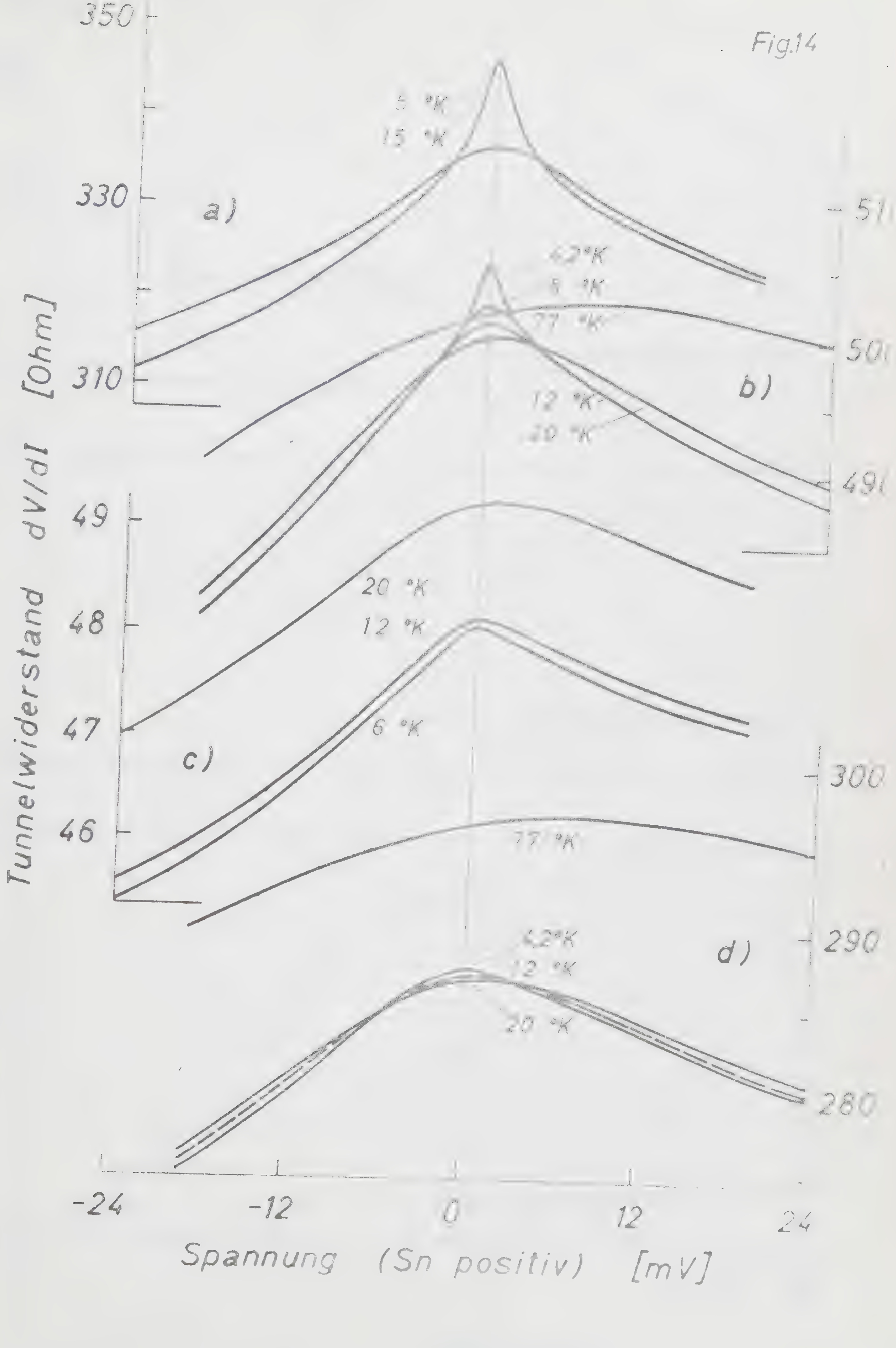


Fig.14
350
330
310
49
48
47
46
5 °K
15 °K
a)
4,2°K
6 °K
77 °K
12 °K
20 °K
b)
20 °K
12 °K
6 °K
c)
77 °K
4,2°K
12 °K
20 °K
d)
300
290
280
-24
-12
0
12
24
Tunnelwiderstand dV/dI [Ohm]
Spannung (Sn positiv) [mV]

Fig.15

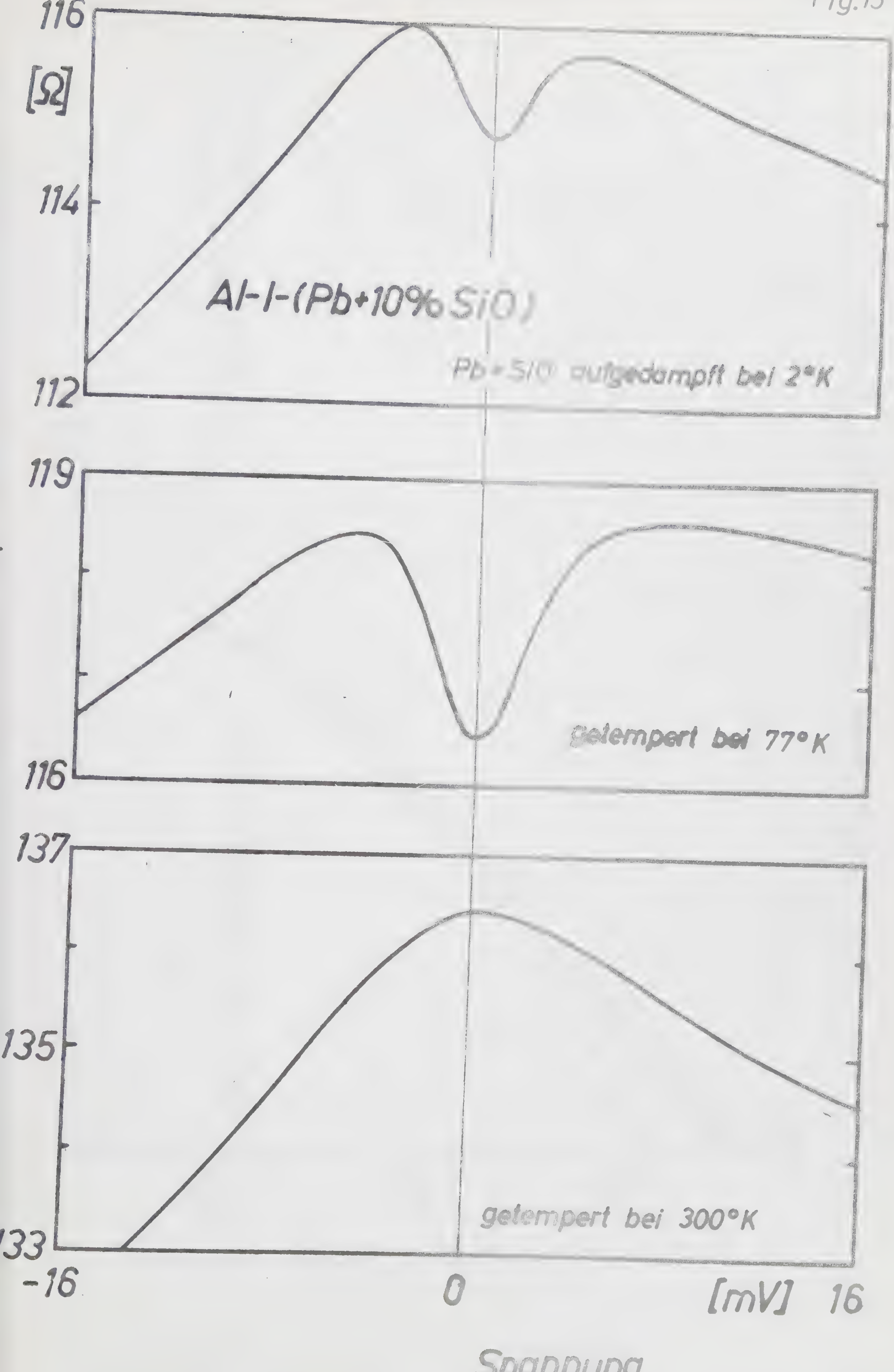
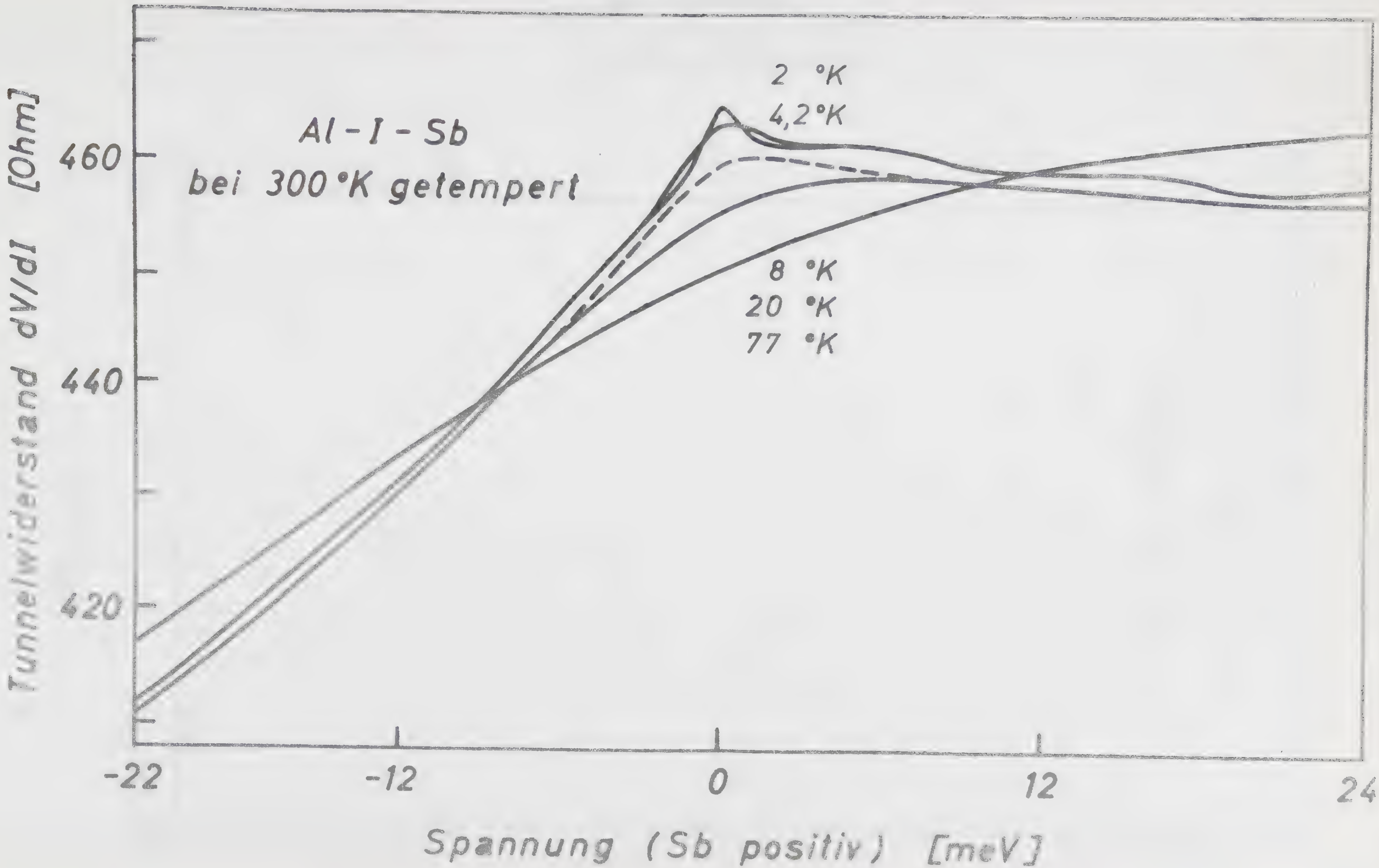
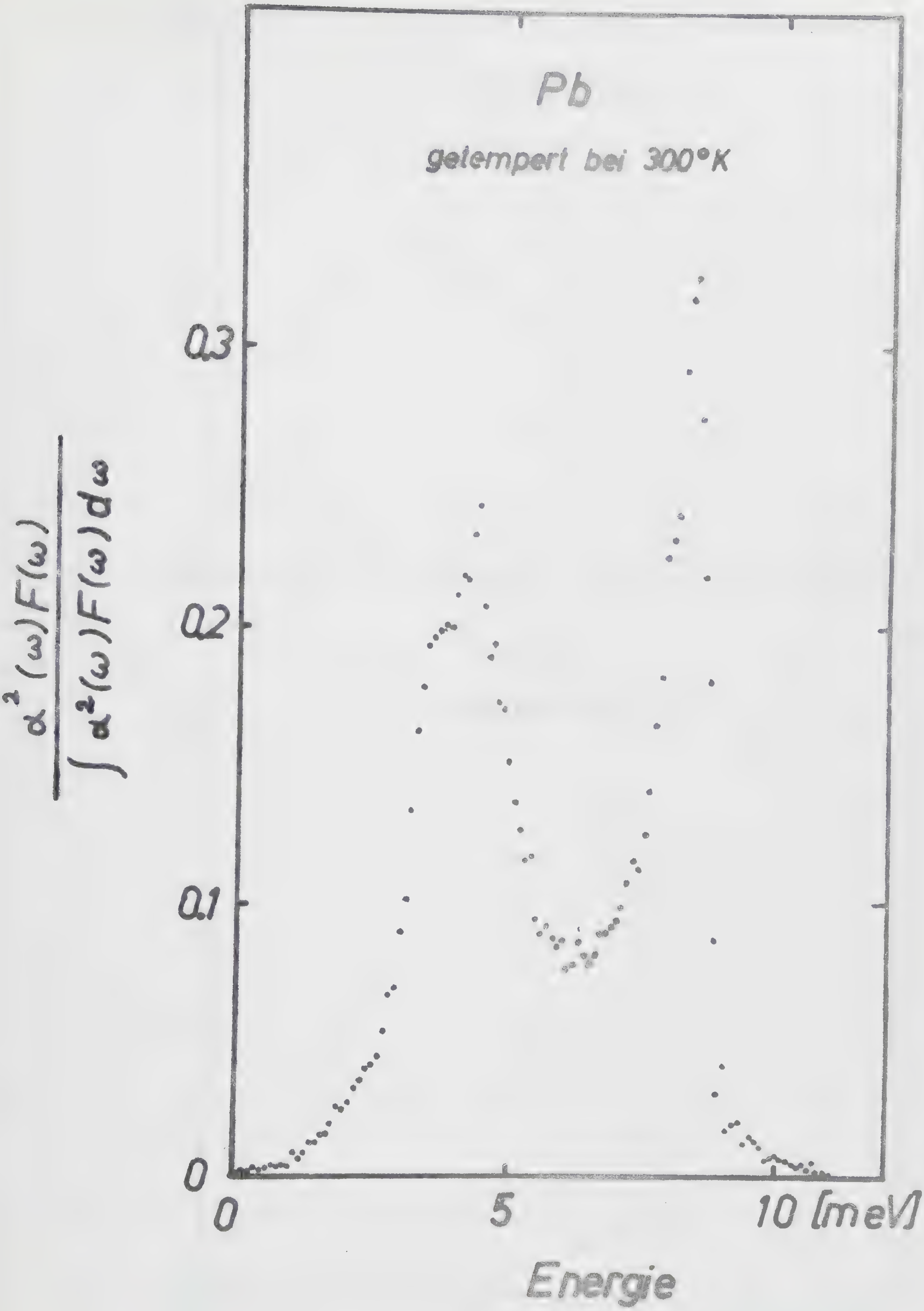

116
[Ω]
114
112
Al-I-(Pb+10% SiO)
Pb+SiO aufgedampft bei 2°K
119
116
getempert bei 77°K
137
135
133
getempert bei 300°K
-16
0
[mV]
16
Spannung

Fig. 16



Al - I - Sb
bei 300 °K getempert
2 °K
4,2 °K
8 °K
20 °K
77 °K
460
440
420
Tunnelwiderstand dV/dI [Ohm]
-22
-12
0
12
24
Spannung (Sb positiv) [meV]

Fig. 1



Pb
getempert bei 300°K
0.3
0.2
0.1
0
0
5
10 [meV]
Energie
$\frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\int \alpha^2(\omega)F(\omega)\,d\omega}$

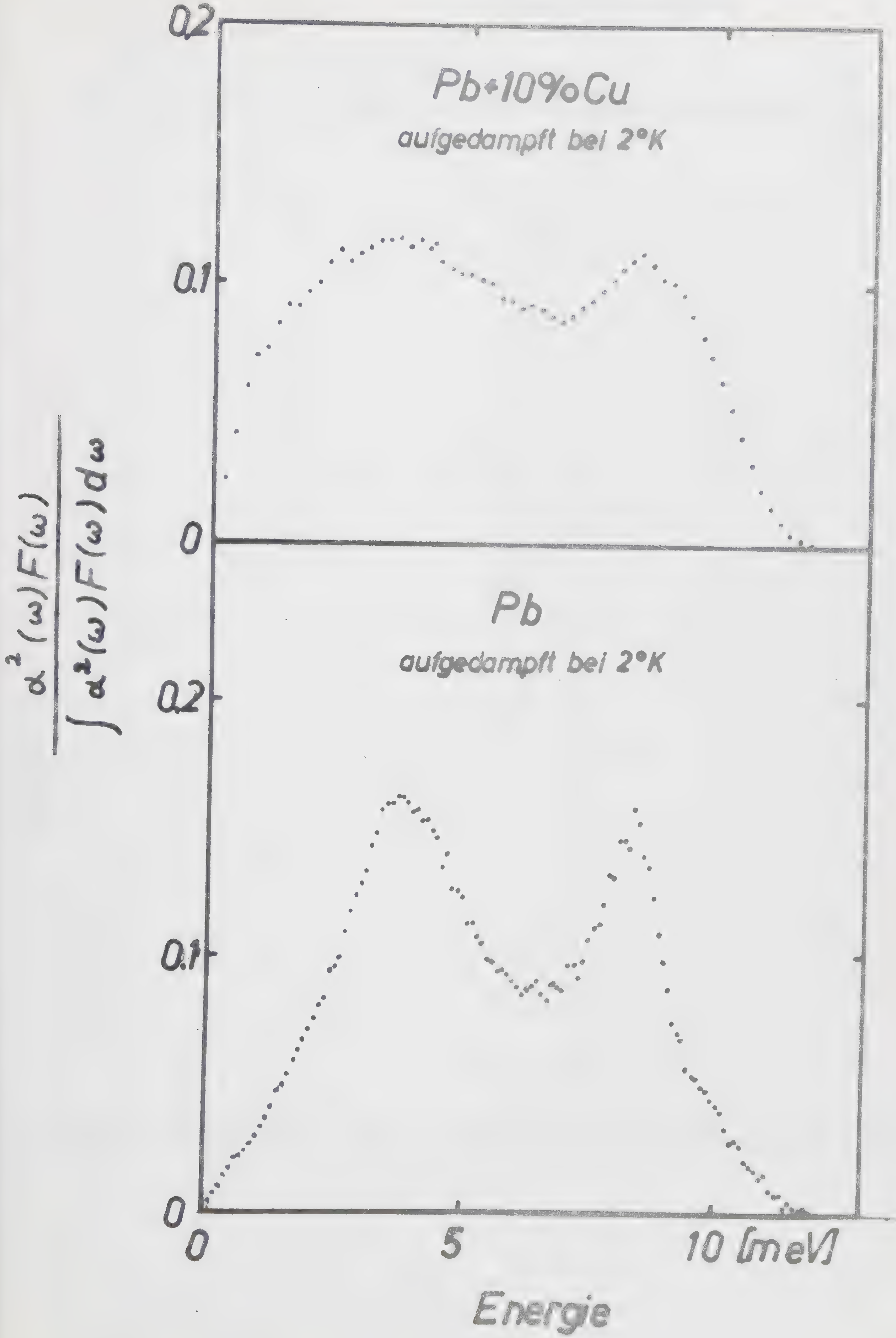
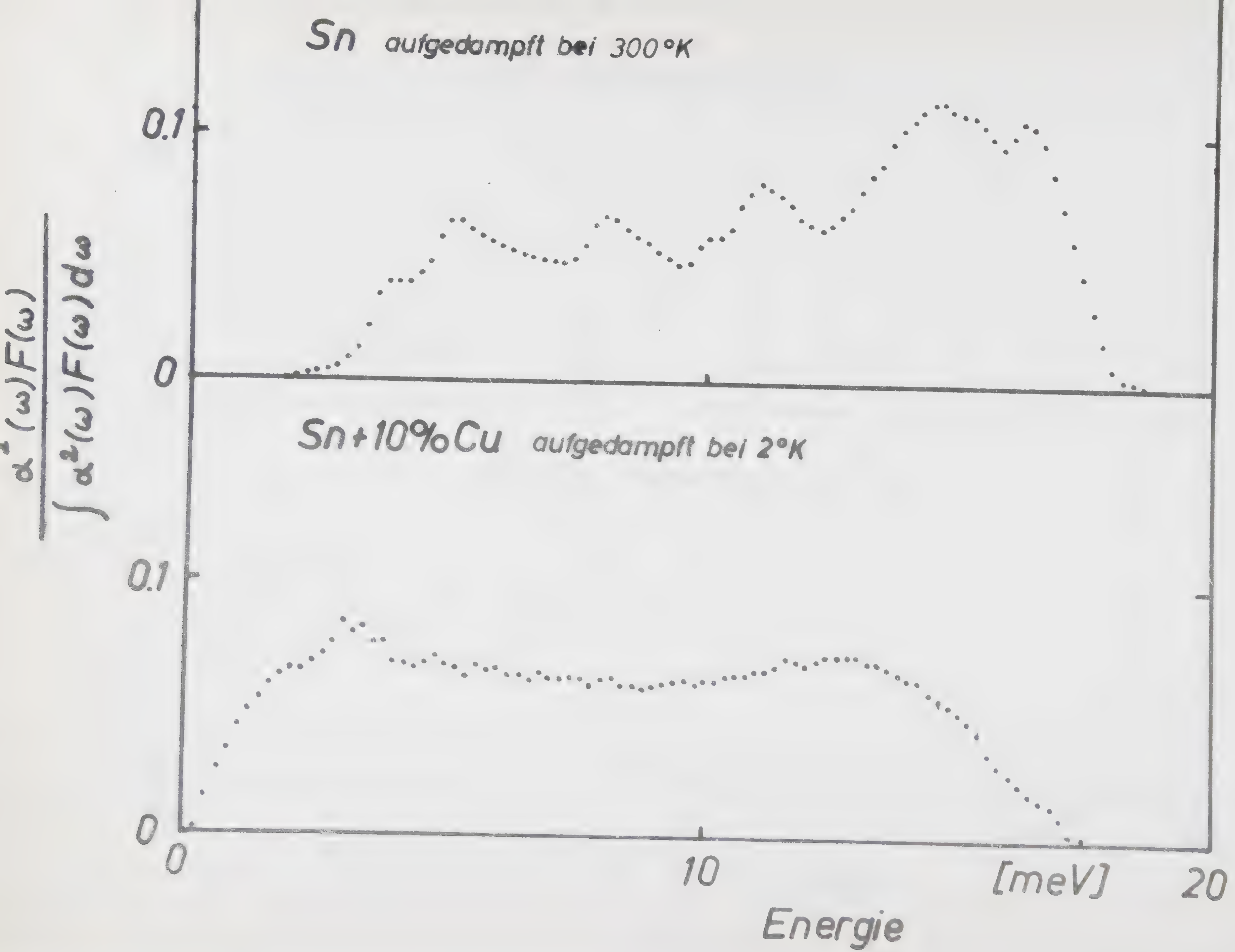
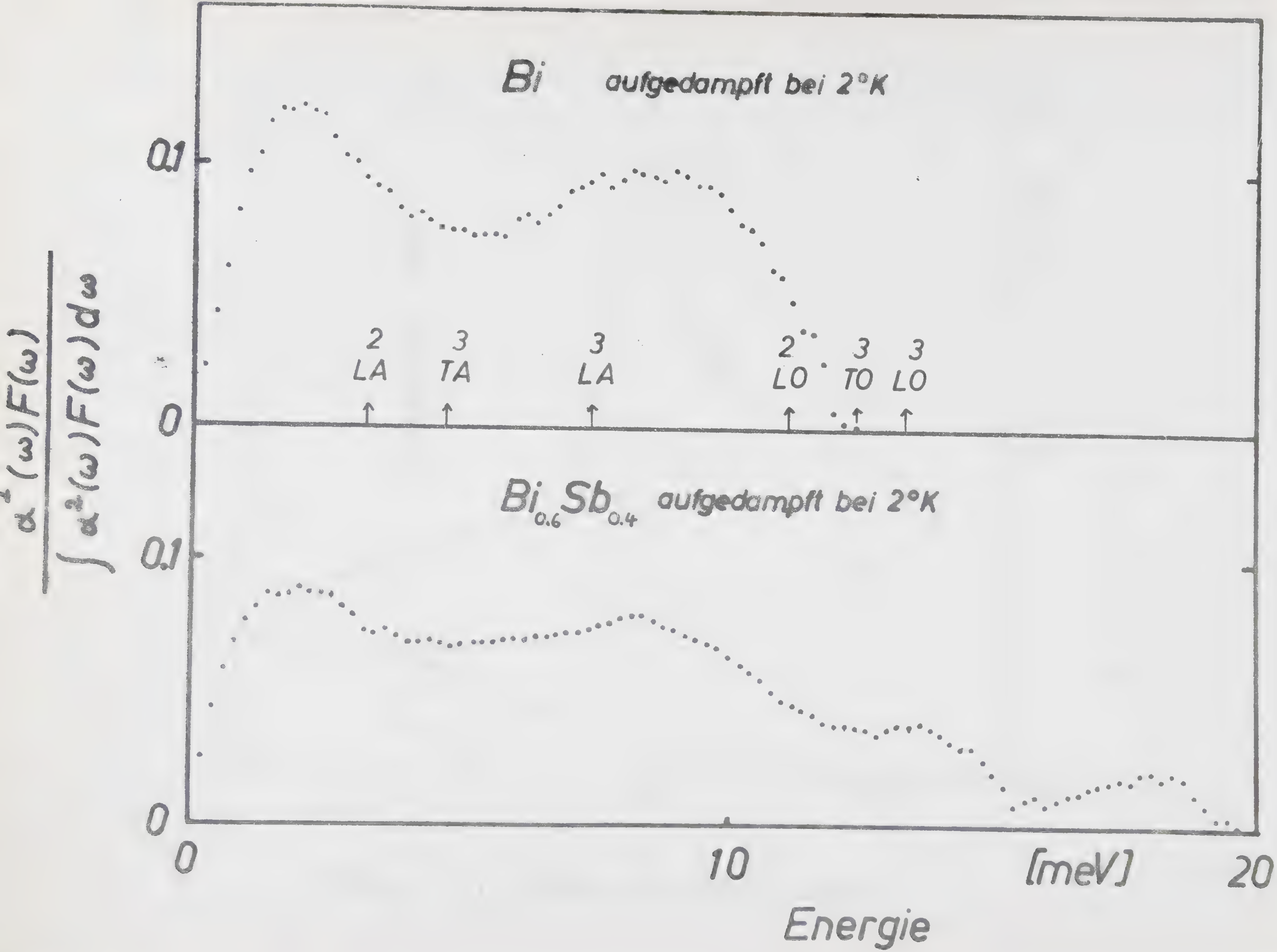

Pb+10%Cu
aufgedampft bei 2°K
Pb
aufgedampft bei 2°K
0.2
0.1
0
$\frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\int \alpha^2(\omega)F(\omega)\,d\omega}$
0
5
10 [meV]
Energie

Fig.19

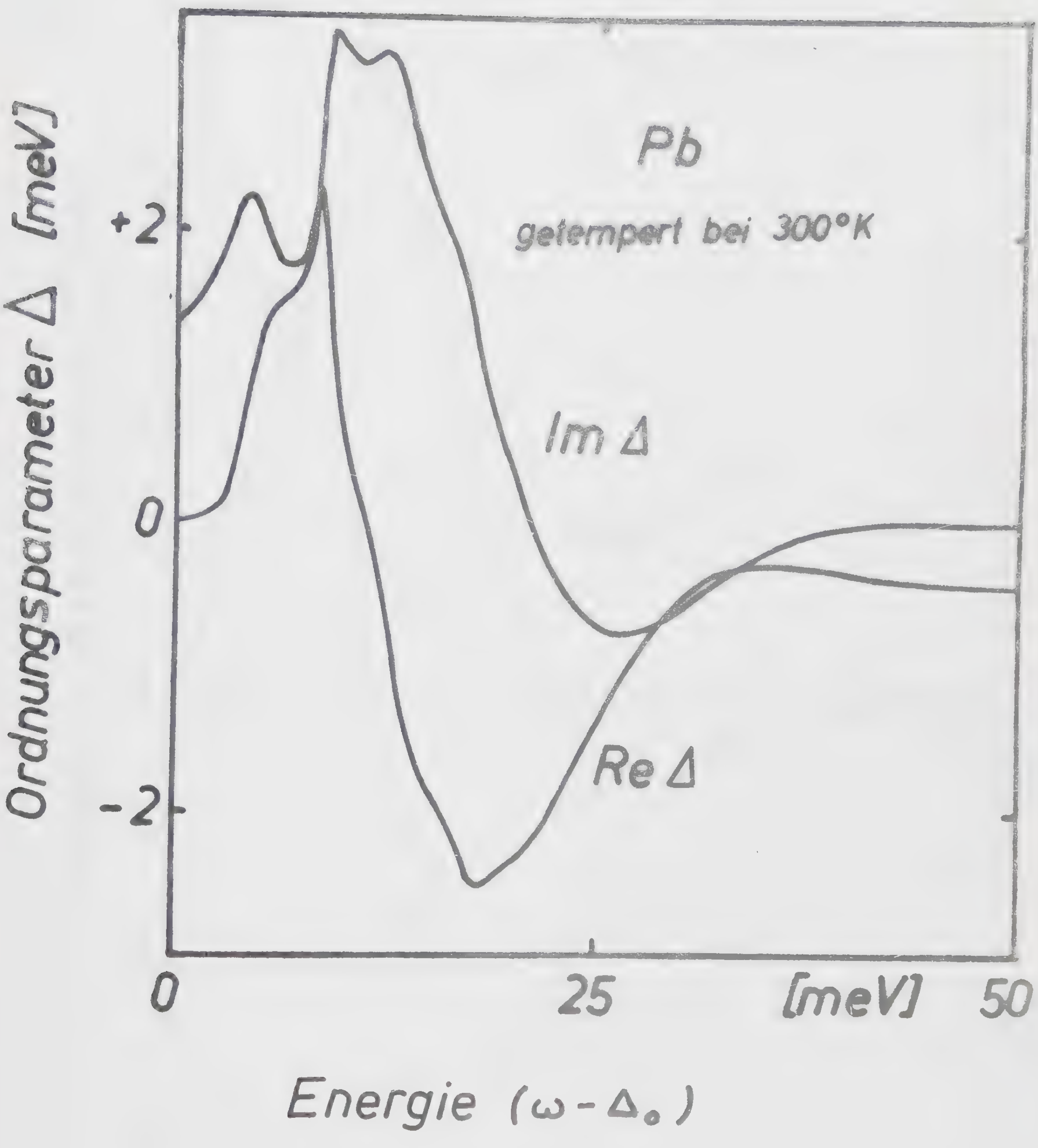


Sn aufgedampft bei 300°K
Sn+10%Cu aufgedampft bei 2°K
$\frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\int \alpha^2(\omega)F(\omega)d\omega}$
0.1
0
0.1
0
0
10
[meV]
20
Energie



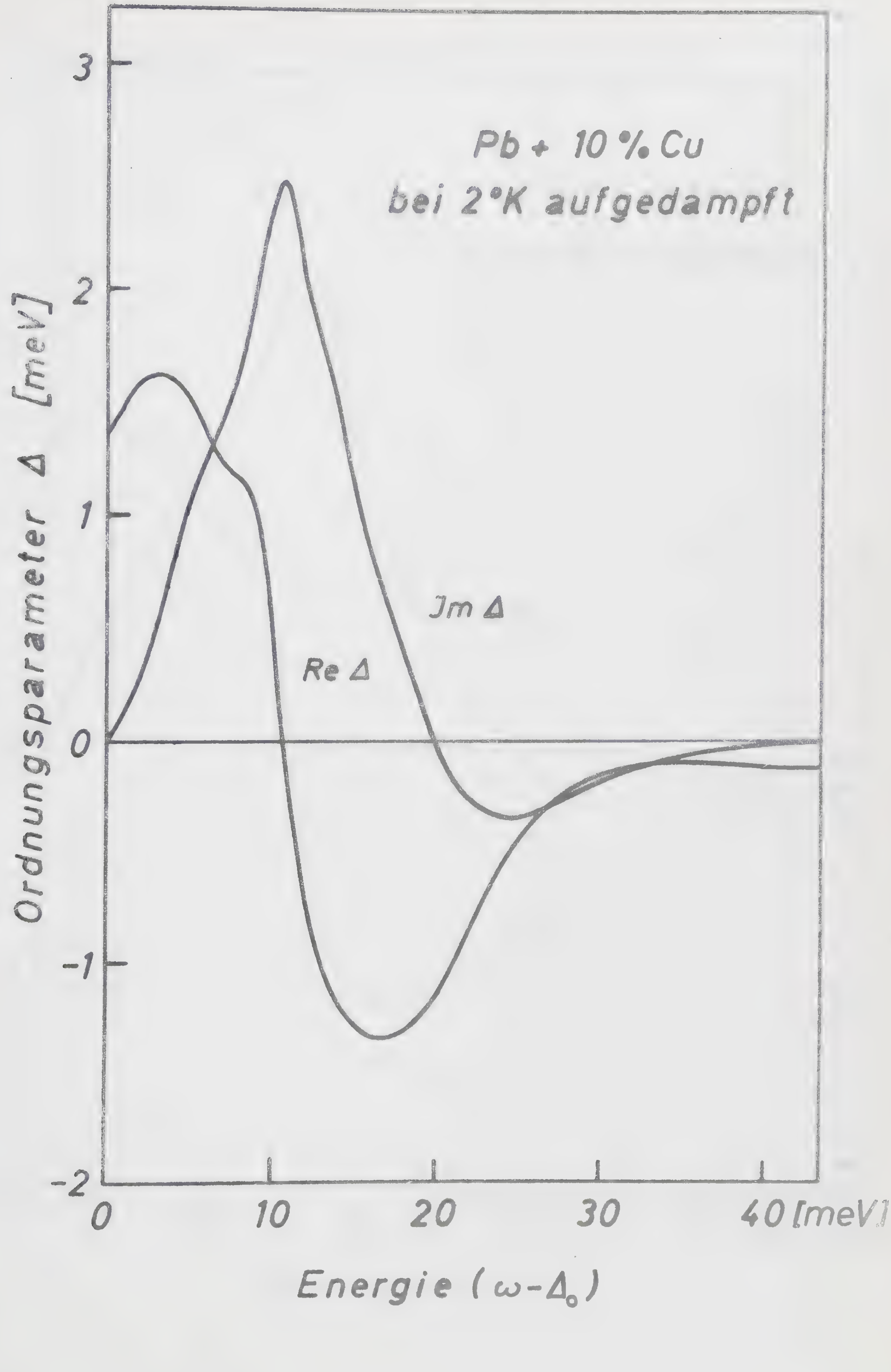
α²(ω)F(ω) / ∫α²(ω)F(ω)dω
Bi aufgedampft bei 2°K
0.1
0
2 LA
3 TA
3 LA
2 LO
3 TO
3 LO
Bi0.6Sb0.4 aufgedampft bei 2°K
0.1
0
0
10
[meV]
20
Energie

Fig. 21



Pb
getempert bei 300°K
Im Δ
Re Δ
Ordnungsparameter Δ [meV]
+2
0
-2
0
25
[meV]
50
Energie (ω - Δ₀)

Fig. 22



Pb + 10 % Cu
bei 2°K aufgedampft
Jm Δ
Re Δ
Ordnungsparameter Δ [meV]
3
2
1
0
-1
-2
0
10
20
30
40 [meV]
Energie (ω-Δ₀)

Fig. 23

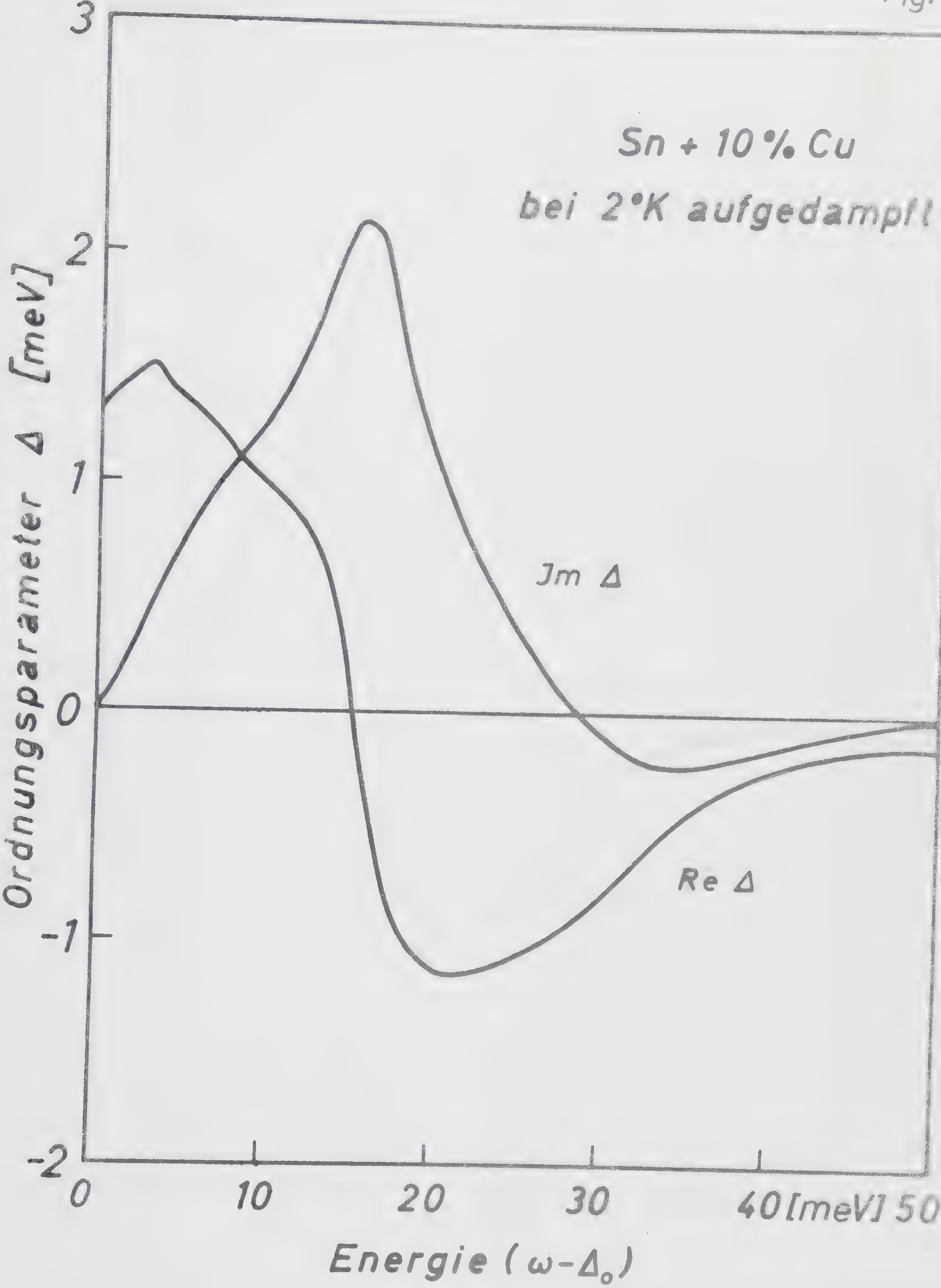
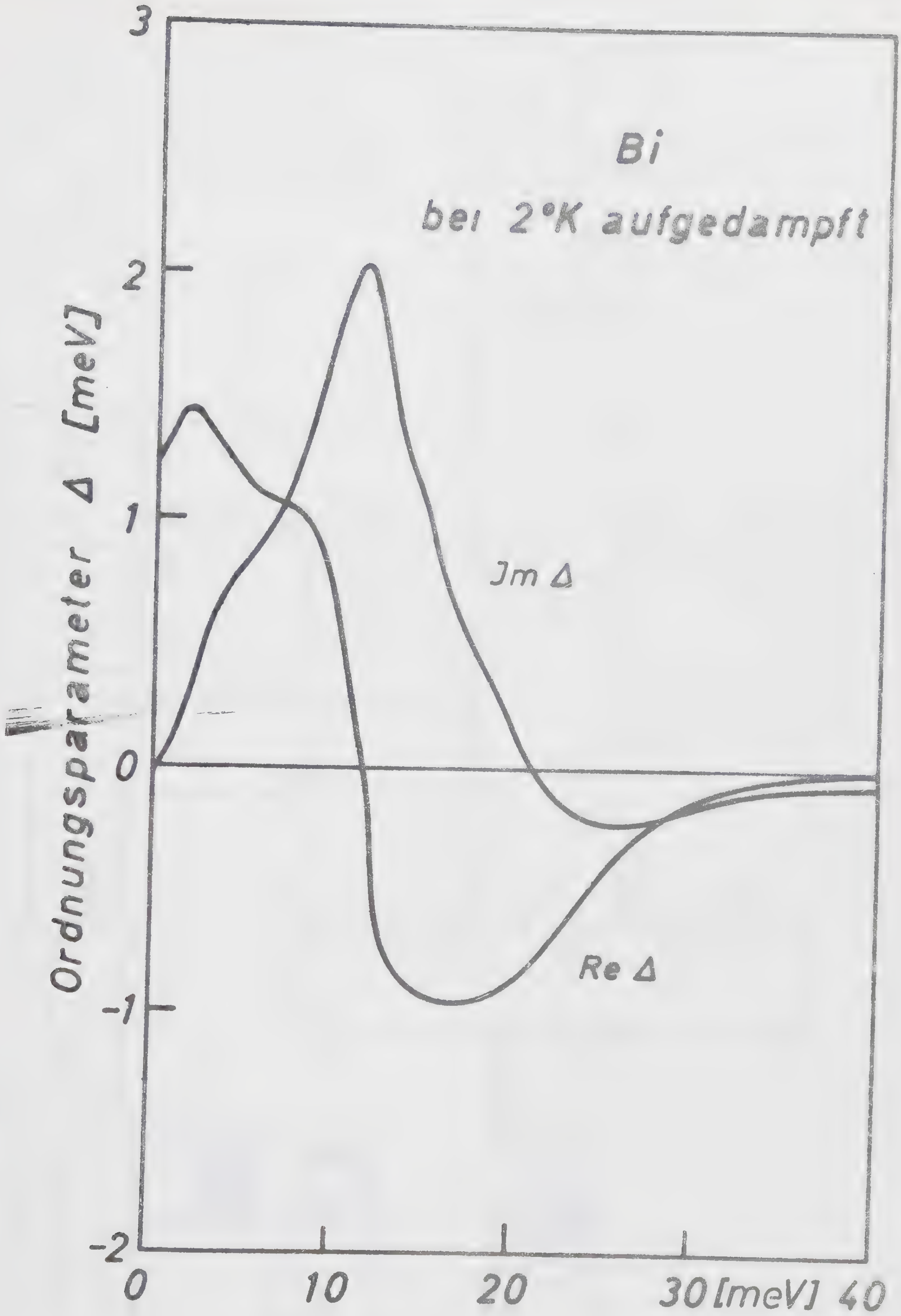

Sn + 10 % Cu
bei 2°K aufgedampft
Jm Δ
Re Δ
Ordnungsparameter Δ [meV]
3
2
1
0
-1
-2
0
10
20
30
40 [meV] 50
Energie (ω-Δo)

Fig. 24



Bi
bei 2°K aufgedampft
Jm Δ
Re Δ
Ordnungsparameter Δ [meV]
3
2
1
0
-1
-2
0
10
20
30 [meV] 40
Energie (ω-Δo)

Fig. 25

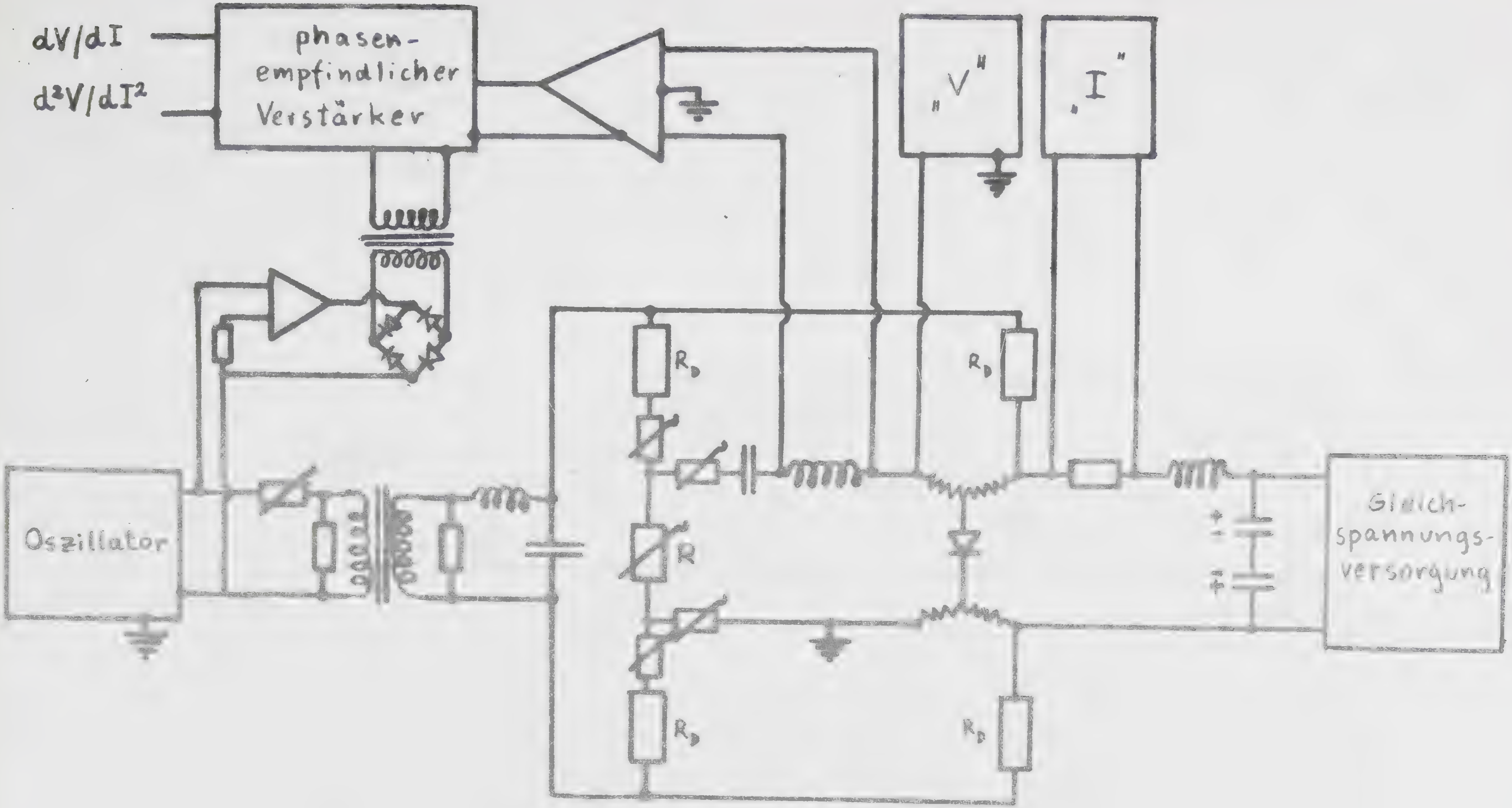

dV/dI
d²V/dI²
phasen-
empfindlicher
Verstärker
„V"
„I"
Oszillator
R
Gleich-
spannungs-
versorgung

Fig. 26

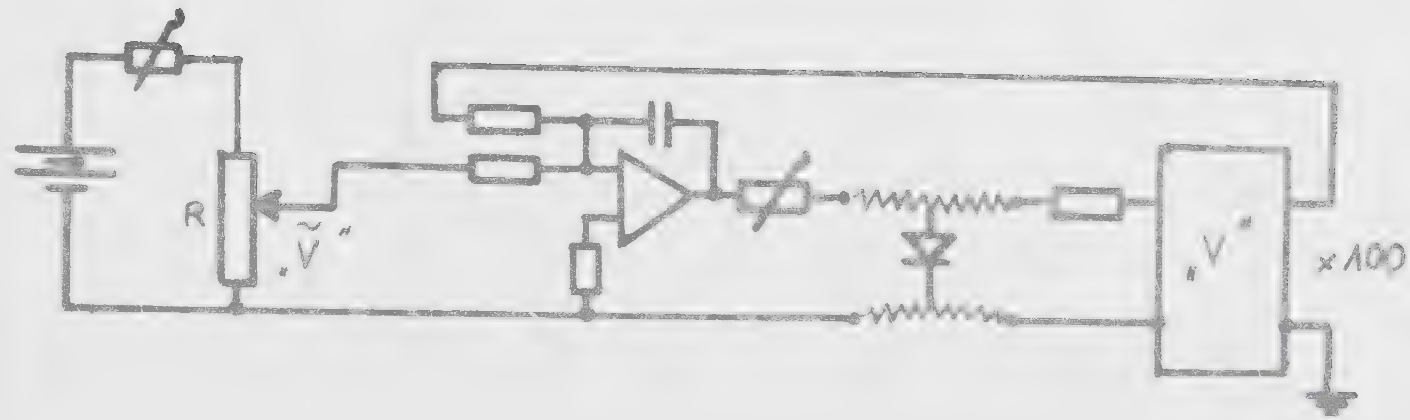


Tabelle I

Probe	Zustand	Δ_0 (meV)	T_c (°K)	$2\Delta_0/kT_c$
Sn aufgedampft bei 293°K		b) 0.56	3.64	3.57
Sn " " 2°K	gestört	a) 0.77	4.54	3.90
	getempert bei 300°K	a) 0.63	3.93	3.75
$Sn_{0.95}Cu_{0.05}$ " " 2°K	gestört	0.97	5.69	3.33
$Sn_{0.9}Cu_{0.1}$ " " 2°K	stark gestört	a) 1.30	6.76	4.46
	getempert bei 110°K	0.65	4.70	3.20
	" " 250°K	0.54	3.68	3.58
	" " 330°K	0.55	3.57	3.57
$Sn_{0.9}Cu_{0.1}$ " " 2°K	stark gestört	1.29	6.85	4.34
	getempert bei 300°K	0.55	3.53	3.62
Pb aufgedampft bei 293°K		b) 1.35	7.17	4.34
Pb " " 2°K	gestört	1.39	7.24	4.42
	getempert bei 300°K	1.36	7.24	4.32
$Pb_{0.9}(SiO)_{0.1}$ " " 3°K	stark gestört	1.31	6.50	4.65
	getempert bei 300°K	1.34	7.22	4.30
$Pb_{0.9}Cu_{0.1}$ " " 2°K	stark gestört	1.33	6.50	4.71
	getempert bei 300°K	1.29	7.05	4.23
Bi aufgedampft bei 2°K		c) 1.22	6.10 e)	4.60
$Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ " " "		1.11	5.96 e)	4.32
$Bi_{0.8}Sb_{0.2}$ " " "		1.03	5.74 d)	4.18
$Bi_{0.6}Sb_{0.4}$ " " "		0.86	4.89 d)	4.05
$Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ " " "		0.61	3.64	3.87
$Bi_{0.4}Sb_{0.6}$ " " "		0.34	2.23 d)	3.55

a) in guter Übereinstimmung mit Strieder (37

b) in guter Übereinstimmung mit Giaever et al. (11)

c) in guter Übereinstimmung mit Zavaritskii (38) und anderer (34, 39

d) in guter Übereinstimmung mit Barth (40)

e) in guter Übereinstimmung mit Shier et al. (41)

Tabelle II

	$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{dV/dI\|_{0mV} - dV/dI\|_{24mV}}{dV/dI\|_{24mV}}$ aufgedampft bei 2° K	relative Größe der Anomalie getempert bei 300° K
Bi	0.12	0.27
$Bi_{0.99}\,Mn_{0.01}$	0.11	0.40
$Bi_{0.9}\,Sb_{0.1}$	0.08	1.00
$Bi_{0.5}\,Sb_{0.5}$	0.14	0.13
Pb	0.02	0.04
$Pb_{0.98}\,Mn_{0.02}$	0.17	0.06
Sn	0.11	0.03
Sn + 10% Cu	0.02	0.03

Tabelle III

	$T_{c\,exp.}$ [°K]	$2\Delta_0/kT_c$	α^2_T (meV)	λ	$\langle\omega\rangle$ (meV)	$\langle\omega^2\rangle$ (meV)^2	$\lambda\cdot\langle\omega^2\rangle$ (meV)^2	ω_c (meV)	μ^*	T_c [illegible] [°K]
Pb getempert bei 300°K	7.2	4.3	3.73	1.66	4.5	25.8	43	9.5	0.12	5.6
Pb aufgedampft bei 2°K	7.2	4.4	3.58	1.91	3.74	21.0	40	10.5	0.08	5.[illegible]
$Pb_{0.9}Cu_{0.1}$ aufgedampft bei 2°K	6.5	4.7	3.05	2.01	3.03	16.3	33	11	0.04	5.[illegible]
Sn krist. nach Rowell(10)	3.6	3.6	3.77	0.79	9.5	109	86	11		≈3
$Sn_{0.9}Cu_{0.1}$ aufgedampft bei 2°K	6.8	4.5	3.57	1.82	3.92	31.7	57	11	0.04	6.[illegible]
Bi aufgedampft bei 2°K	6.1	4.6	2.72	1.85	2.98	17.0	31	12	0.010	5.[illegible]
$Bi_{0.6}Sb_{0.4}$ aufgedampft bei 2°k	4.9	4.0	3.59	2.38	3.00	21.6	53	19.5	0.22	3.[illegible]
Bi aufgedampft bei 2°K ($dV/dI)_{N,s}$ auf 1°K extrapol.	6.1	4.6	2.80	1.80	2.95	16.8	32	12	0.015	5.[illegible]

Tabelle IV

	$T_{c\,exp}$ (°K)	$2\Delta_0/kT_c$	α_T^2 (meV)	λ	$\langle\omega\rangle$ (meV)	$\langle\omega^2\rangle$ (meV)^2	$\lambda\cdot\langle\omega^2\rangle$ (meV)^2	ω_c (meV)	μ^*	T_c theoret. (°K)
Bi	6.1	4.60	2.72	1.85	2.98	17.0	31	12	0.01	5.2
Bi Verschieben von $(dV/dI)_{N-N}$ um Δ_{0B}:	"	"	3.55	2.47	2.86	16.3	40	"	0.109	5.1
Bi nach Chen et al.	6.1	4.60	3.55	2.46	2.86	16.3	40	12	0.105	5.1

Lebenslauf

Am 27.5.1943 wurde ich, Klaus Knorr, als Sohn des Industriekaufmanns Paul Knorr und seiner Ehefrau Annemarie, geb.Necker, in Wien geboren. Meine früheste Kindheit verlebte ich in Wien und Niederösterreich. 1948 siedelten wir nach Frankfurt/Main um, wo ich von 1949 bis 1953 die Volksschule und dann das Goethe-Gymnasium besuchte. 1962 machte ich dort das Abitur. Anschließend begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Frankfurt. Ein Semester studierte ich an der Technischen Hochschule in Wien. Im Mai 1964 legte ich in Frankfurt die Vordiplomprüfung ab. Im Physikalischen Institut f tigte ich unter Leitung von Dr.N. Barth meine Diplomarbeit an: "Herstellung und Untersuchung supraleitender Tunneldioden". Die Diplom-Hauptprüfung folgte im Juli 1967. Seitdem arbeite ich an Untersuchungen stark gestörter Supraleiter. Ich heiratete im September 1968.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Dr. Baer, Benz, Bilz, Fulde, Franz, Martienssen, Mrowka, Royen, Schopper und Stummel.